



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**  
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

**Discipline ou spécialité :**  
Génie électrique

---

**Présentée et soutenue par :**  
Sodjan Koné

**le :** mardi 19 juillet 2011

**Titre :**

Développement de briques technologiques pour la réalisation des  
composants de puissance en diamant monocristallin

---

**JURY**

Jocelyn ACHARD  
Julien BARJON  
Karine ISOIRD  
Philippe LASSERRE

Examineur  
Examineur  
Examineur  
Invité

Professeur, Université Paris XIII  
MDC, Université de Versailles  
MDC, Université de Toulouse III  
Ingénieur, ALSTOM

---

**Ecole doctorale :**

Génie Electrique, Electronique et Télécommunications (GEET)

**Unité de recherche :**

Laboratoire d'Architecture et Administration des Systèmes - LAAS

**Directeur(s) de Thèse :**

Henri SCHNEIDER, Maître de conférences, HDR, INP Toulouse

**Rapporteurs :**

Etienne GHEERAERT, Professeur, Université Grenoble I  
Dominique PLANSON, Professeur, INSA Lyon

## Remerciements

Voici venu maintenant le grand moment d'exprimer toute ma reconnaissance aux personnes qui m'ont encadré et soutenu de près ou de loin au cours cette thèse. C'est un exercice difficile auquel j'ai pensé régulièrement tout au long de la rédaction et j'espère avoir trouvé les mots justes.

Ces trois années de thèse se sont déroulées au sein du groupe ISGE (*Intégration des Systèmes de Gestion de l'Energie Electrique*) du LAAS-CNRS de Toulouse. Mes premiers remerciements vont donc à la direction du LAAS-CNRS et à M<sup>me</sup> **Marise BAFLEUR**, responsable du groupe ISGE, pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Je remercie, ensuite, très chaleureusement M. **Henri SCHNEIDER**, que j'ai pris habitude d'appeler affectueusement "*Coach*", pour l'opportunité unique qu'il m'a donné de vivre cette expérience, l'enthousiasme et la grande passion pour la recherche qu'il a su me communiquer durant ce travail de thèse. Je me souviendrai certainement toute ma carrière, de sa rigueur, de son attention et sa patience constantes, mais surtout, du côté immensément humain de l'homme qui rendent très agréable le travail avec lui. Je souhaite associer à ces remerciements particuliers M<sup>me</sup> **Karine ISOIRD**, dont la disponibilité et l'aide qu'elle m'a apporté ont grandement contribué à ce travail. Mes nombreuses discussions avec elle m'ont permis de comprendre la grandeur de sa rigueur scientifique.

Je témoigne de ma grande reconnaissance à tous les membres du jury de thèse, plus particulièrement, aux rapporteurs M. **Etienne GHEERAERT**, professeur Université Grenoble I et M. **Dominique PLANSON**, professeur INSA LYON, pour avoir accepté d'évaluer mes travaux.

Je tiens aussi à exprimer mes vifs remerciements à l'ensemble du personnel de la plateforme technologique RTB du LAAS, en particulier, la "*dream*" TEAM pour le grand esprit d'équipe, la convivialité et la grande fraternité qui règnent au sein de la salle blanche. Je n'oublie non plus le service 2I, en particulier la plateforme Caractérisation, pour la disponibilité des moyens de caractérisation au laboratoire.

Je ne saurai terminer cette page sans avoir une pensée très fraternelle pour mes formidables collègues **Fabien** et **Hui** avec qui j'ai eu une bonne collaboration et une amitié très sincère durant ma thèse. Mes échanges avec eux sur les aspects de la simulation des dispositifs m'ont été d'un apport précieux.

Du fond du cœur, merci à tous!

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE .....	1
-----------------------------	---

<b>CHAPITRE I: EXPLOITATION DES PROPRIETES DU DIAMANT POUR L'ELECTRONIQUE DE PUISSANCE</b>
--

I. ENJEUX DE L'ELECTRONIQUE DE PUISSANCE.....	7
I.1. Domaines de performance des interrupteurs de puissance .....	7
I.2. Limites de performance des interrupteurs de puissance silicium .....	8
I.2.1. Limitation en régime de conduction .....	9
I.2.2. Limitation en régime de commutation .....	12
I.2.3. Limitation en température.....	12
I.3. Nouvelles approches .....	14
II. LES SEMICONDUCTEURS GRAND GAP POUR L'ELECTRONIQUE DE PUISSANCE .....	15
II.1. Propriétés électroniques et thermiques .....	15
II.2. Compromis résistance passante spécifique / tenue en tension .....	18
II.3. Fonctionnement en température .....	20
III. CONCLUSION .....	22

<b>CHAPITRE II: MATURITE DE LA TECHNOLOGIE DIAMANT</b>
--

I. LE CARBONE : DU GRAPHITE AU DIAMANT .....	27
I.1. Les différentes hybridations du carbone .....	27
I.2. Diagramme de phase du carbone .....	28
II. LA SYNTHÈSE DU DIAMANT .....	29
II.1. Diamant naturel .....	29
II.2. Le diamant Haute Pression Haute Température (HPHT) .....	30
II.3. Le diamant basse pression basse température CVD .....	31
II.3.1. Le réacteur de croissance MWCVD .....	32
II.3.2. Diamant monocristallin .....	33
II.3.2.1. Choix des substrats .....	33
II.3.2.2. Croissance et morphologie des films.....	33
II.3.3. Diamant polycristallin .....	36
II.3.3.1. Choix des substrats .....	36
II.3.3.2. Croissance et morphologie des films.....	36
III. LE DOPAGE DU DIAMANT .....	37
III.1. Techniques de dopage .....	37
III.2. Dopage de type p.....	38
III.3. Dopage de type n.....	38
III.4. Impuretés contaminants dans le diamant dopé.....	39
III.4.1. L'hydrogène .....	39
III.4.2. L'azote.....	40
III.5. Propriétés électriques des films de diamant dopé .....	40
III.5.1. Activation des dopants .....	40
III.5.2. Densité de porteurs libres .....	41
III.5.3. Mobilité .....	42
III.5.4. Conductivité électrique .....	43
IV. TECHNOLOGIES DE REALISATION DE COMPOSANTS DE PUISSANCE .....	45
IV.1. Gravure.....	45

IV.2. Contacts.....	46
IV.2.1. Contacts ohmiques .....	46
IV.2.2. Contacts Schottky .....	47
IV.3. Passivation et protection périphérique .....	48
V. LES PREMIERS COMPOSANTS DE PUISSANCE EN DIAMANT .....	49
V.1. Diodes Schottky .....	49
V.2. Transistors FETs.....	51
V.3. Diodes pn et pin.....	52
VI. CONCLUSION .....	54

### CHAPITRE III: GRAVURE RIE-ICP DU DIAMANT

I. GRAVURE SECHE ASSISTEE PAR PLASMA .....	63
I.1. Principe et généralité.....	63
I.2. Les mécanismes de gravure plasma .....	63
I.2.1. La gravure chimique .....	63
I.2.3. La gravure chimique assistée par bombardement ionique .....	64
I.3. Critères essentiels d'une gravure plasma .....	65
II. MISE EN PLACE D'UN PROCEDE DE GRAVURE PLASMA DU DIAMANT .....	67
II.1. Objectif de travail .....	67
II.2. Le réacteur de gravure RIE-ICP .....	68
II.3. Etude de la gravure RIE-ICP du diamant par plasma Ar/O <sub>2</sub> .....	69
II.3.1. Préparation des échantillons .....	69
II.3.2. Expérience .....	69
II.3.3. Influence de l'ajout de SF <sub>6</sub> au gaz de gravure .....	72
II.3.4. Révélation de défauts après gravure.....	72
III. CONCLUSION .....	75

### CHAPITRE IV: ETUDE DE JONCTIONS METAL/DIAMANT

I. RAPPELS SUR LE CONTACT METAL / SEMICONDUCTEUR .....	79
I.1. Travail de sortie – Affinité électronique .....	79
I.2. Barrière de potentiel $\Phi_B$ .....	79
I.3. Mécanismes de transport de charges à travers une jonction métal/semi-conducteur ....	80
II. ETUDE ET REALISATION DE CONTACTS OHMIQUES .....	81
II.1. Le contact ohmique.....	81
II.1.1. Résistance spécifique de contact .....	82
II.1.2. Caractérisation électrique du contact ohmique.....	83
II.1.2.1. Modélisation du contact ohmique.....	83
II.1.2.2. La méthode TLM “Transmission Line Model” .....	85
II.2. Contacts ohmiques sur le diamant dopé au bore: Rappel des résultats .....	87
II.3. Contacts ohmiques sur le diamant dopé au Phosphore.....	88
II.3.1. Présentation des échantillons et réalisation du dispositif de test.....	88
II.3.2. Caractérisation TLM .....	90
II.3.2.1. Contact Ti/Pt/Au.....	90
II.3.2.2. Contact Mg/Au .....	90
II.3.2.3. Extraction de la résistivité de contact .....	91
II.4. Conclusion partielle.....	92
III. ETUDE ET REALISATION DE CONTACTS SCHOTTKY .....	92
III.1. La barrière Schottky .....	92
III.2. Caractéristiques électriques.....	95

III.2.1. Caractéristique courant-tension .....	95
III.2.2. Caractéristique capacité-tension.....	96
III.3. Choix du métal et effet du traitement de surface du diamant.....	97
III.4. Contacts Schottky sur diamant dopé au bore .....	98
III.4.1. Objectifs du travail .....	98
III.4.2. Présentation des échantillons et réalisation du dispositif de test.....	99
III.4.3. Caractérisations électriques .....	100
III.4.3.1. Contact Tungstène W .....	100
III.4.3.2. Contact Aluminium Al .....	101
III.4.3.3. Contact Chrome Cr.....	102
III.4.3.4. Contact Nickel Ni.....	103
III.4.3.5. Tenue en tension.....	104
III.4.3.6. Evaluation de la stabilité thermique des contacts.....	105
III.4.3.7. Résistance série en température .....	107
III.4.3.8. Mesures de capacitance .....	108
III.4.4. Test d'adhérence.....	109
III.5. Conclusion partielle.....	111
IV. CONCLUSION .....	113

## CHAPITRE V: REALISATION DE DIODES SCHOTTKY

I. GEOMETRIES ET SIMULATION DU COMPOSANT .....	119
I.1. Géométries du composant.....	119
I.2. Modélisation et simulation Sentaurus TCAD .....	120
I.2.1. Simulation en direct .....	121
I.2.2. Simulation en inverse.....	123
II. REALISATION TECHNOLOGIQUE ET CARACTERISATION.....	124
II.1. Structures pseudo - verticales .....	124
II.1.1. Présentation des échantillons.....	124
II.1.2. Réalisation technologique.....	125
II.1.3. Caractérisations électriques .....	125
II.1.3.1. Mesures courant tension I (V) .....	125
II.1.3.2. Mesures capacitance tension C (V) .....	127
II.2. Structures verticales.....	129
II.2.1. Présentation des échantillons.....	129
II.2.2. Réalisation technologique .....	129
II.2.3. Caractérisations électriques .....	130
III. CONCLUSION .....	131
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>133</b>

## Table des symboles et constantes

### Symboles

$E_0$ (eV)	..... Niveau d'énergie du vide
$E_F$ (eV)	..... Niveau de Fermi
$E_g$ (eV)	..... Largeur de bande d'énergies interdites
$E_{C,V}$ (eV)	..... Energie de bande conduction (C) ou valence (V)
$\chi$ (eV)	..... Affinité électronique
$\Phi_m$ (eV)	..... Travail de sortie du métal
$\Phi_B$ (eV)	..... Hauteur de barrière
$m^*$	.....Masse effective du porteur de charge
$\epsilon_s$	..... Constante diélectrique du semi-conducteur.
$E_{00}$	..... Energie Tunnel
$N$ (cm <sup>-3</sup> )	..... Dopage du semi-conducteur
$N_{D,A}$ (cm <sup>-3</sup> )	..... Concentration de donneurs et d'accepteurs
$R_C$ ( $\Omega$ )	.....Résistance de contact
$\rho_C$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	..... Résistance caractéristique de contact
$R_{SH}$ ( $\Omega$ )	..... Résistance par carré
$R_E$ ( $\Omega$ )	..... Résistance de fin de contact
$R_{on}S$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	..... Résistance à l'état passant
$R_D$ ( $\Omega$ )	..... Résistance de drift
$R_{sub}$ ( $\Omega$ )	..... Résistance de substrat
$J$ (A/cm <sup>2</sup> )	.....Densité de courant
$T$ (°K)	.....Température absolue
$RT$ (°K)	.....Température ambiante (273 K)
$E_{max}$ (MV/cm)	.....Champ électrique maximum
$n$	.....Facteur d'idéalité
$V_{bi}$	.....Tension de diffusion
$A^*$	.....Constante de Richardson

### Constantes

Charge élémentaire :  $q = 1,6.10^{-19} \text{ C}$

Constante de Boltzmann :  $k = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Constante de Planck :  $h = 6,62.10^{-34} \text{ J.s}$

Permittivité du vide :  $\epsilon_0 = 8,85.10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$

Masse de l'électron au repos:  $m_0 = 9,1.10^{-31} \text{ kg}$

Vitesse de la lumière:  $c = 3.10^8 \text{ cm.s}^{-1}$

## INTRODUCTION GENERALE

L'électronique de puissance est la technologie clé du traitement et du contrôle de l'énergie électrique entre le réseau d'alimentation principal et la charge. Elle est devenue, en moins de 50 ans, incontournable avec la diversification considérable des besoins de l'énergie électrique sous ses différentes formes et à des niveaux de puissance et de fréquence de plus en plus extrêmes. Les niveaux de puissance mis en jeu aujourd'hui vont de quelques Watts (alimentations pour systèmes nomades, domotique, automobile,...) dans le domaine des fréquences micro-ondes jusqu'à plusieurs dizaines de MW (industrie lourde, traction ferroviaire, aéronautique, aviation civile et militaire, propulsion maritime, ...) aux plus basses fréquences. Et les exigences vont encore s'accroître avec les nouvelles tendances de design dans les domaines cités, en particulier l'avionique et le ferroviaire.

Pour les futurs réseaux électriques de bord en courant continu des avions, par exemple, la conversion et la distribution nécessitent des systèmes électroniques allégés et très intégrés à haut rendement de conversion. La réalisation de cette fonction passe par la recherche d'une topologie de conversion permettant d'obtenir une densité de puissance (W/kg) la plus élevée possible. Dans tous les cas, la réduction du poids et du volume des éléments réactifs (filtres, passifs, transformateur) est obtenue par augmentation de la fréquence de commutation des semi-conducteurs, mais les pertes se trouvent alors augmentées. Il faut donc trouver un compromis entre l'augmentation du volume du système de refroidissement et la réduction du volume des éléments réactifs. Les composants électroniques à semi-conducteurs grand gap sont reconnus pour améliorer considérablement ce compromis. Parmi ces matériaux semi-conducteurs grand gap, le SiC, le GaN et le diamant (C) ont des propriétés particulièrement intéressantes.

Avec les récents développements, les technologies du carbure de silicium (SiC) et du nitrure de Gallium (GaN) ont atteint un niveau de maturité suffisant pour rendre ces objectifs accessibles. Par rapport au silicium, ces nouvelles technologies permettent de réaliser des composants qui peuvent commuter à haute fréquence avec une température de jonction élevée ( $> 200^{\circ}\text{C}$ ). Si le fonctionnement haute température nécessite encore des développements technologiques importants, notamment en ce qui concerne l'encapsulation, la disponibilité des composants SiC et GaN dans des boîtiers standards permet d'ores et déjà d'envisager des applications à fréquence de commutation élevée.



Théoriquement, le diamant devrait surclasser l'ensemble de tous les matériaux jusque là envisagés. Il combine un ensemble de propriétés électroniques et électrothermiques qui en font un candidat idéal pour les applications de l'électronique de puissance.

Sa potentialité à produire un très grand produit puissance x fréquence (P.f) associée à sa température maximale de jonction élevée ( $> 700^{\circ}\text{C}$ ) et à sa capacité exceptionnelle à évacuer la chaleur devraient permettre d'ouvrir une voie véritable à la réalisation de systèmes de conversion allégés et très intégrés à haut rendement de conversion.

Cependant, sa technologie est encore très peu avancée du fait de la grande difficulté à lever les verrous scientifiques de la synthèse et du dopage. Néanmoins, les progrès effectués aujourd'hui dans ce domaine permettent l'étude des briques technologiques (gravure, contacts électriques, passivation,...) nécessaires à la réalisation des futurs composants de puissance à base de diamant. Ce dernier point constitue le cœur des travaux présentés dans cette thèse.

Les travaux menés se situent dans le cadre du projet DIAMONIX, un projet de recherche sur l'exploitation des propriétés du diamant pour les applications d'électronique de puissance. Mené par un consortium de laboratoires de recherche et d'industriels, l'objectif du projet est la mise en place d'une filière diamant pour la réalisation de composants actifs. La contribution de cette thèse est le développement des technologies de la gravure, des contacts ohmiques et Schottky nécessaires à la fabrication des composants actifs. L'ensemble des travaux sera illustré par la réalisation d'un démonstrateur de puissance de type diode Schottky 1,2 kV,  $100 \text{ A/cm}^2$  pouvant fonctionner à  $250^{\circ}\text{C}$ .

Le premier chapitre de ce manuscrit présente les limites et performances des composants de puissance silicium pour les applications de l'électronique de puissance. Les propriétés intrinsèques supérieures des semi-conducteurs grand gap, en particulier du diamant, sont ensuite présentées. Cela permet de justifier les perspectives que l'on attribue à ces matériaux adaptés aux applications haute puissance, haute fréquence et haute température.

Le chapitre II passera en revue l'état de l'art et la maturité de la technologie diamant en vue d'une réalisation de composants de puissance. Nous présenterons tout d'abord les verrous scientifiques de la croissance et du dopage de films de diamant monocristallin de qualité électronique. Ensuite, nous exposerons les avancées dans le traitement des verrous technologiques de la gravure, des contacts électriques et de la passivation nécessaires à la réalisation des composants. Puis, la présentation de quelques démonstrateurs en diamant permettra d'illustrer les progrès effectués à ce jour sur les différents points abordés.

Le chapitre III présentera les travaux sur la mise en place d'un procédé de gravure sèche RIE-ICP des couches de diamant épaisses ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) à partir d'un plasma argon/oxygène ( $\text{Ar/O}_2$ ). Après la présentation de la méthode de gravure sèche assistée par plasma et des conditions expérimentales employées, les résultats obtenus seront discutés en fonction des paramètres importants qui caractérisent un procédé de gravure mesa à savoir la vitesse, la sélectivité, l'anisotropie et la rugosité de surface.

Le chapitre IV traitera de l'étude de contacts métal/diamant. Quelques rappels sur la théorie du contact métal/semi-conducteur nécessaires à la compréhension du principe de fonctionnement d'un tel système permettront d'aborder ce chapitre. Nous présenterons ensuite nos résultats relatifs à l'étude des contacts ohmiques, puis à l'étude des contacts Schottky. Les caractéristiques électriques de ces différents types de jonction métal/diamant seront discutées selon les exigences des applications forte puissance et haute température.

Le chapitre V permettra d'illustrer nos travaux par la réalisation et la caractérisation de diodes unipolaires de puissance de type Schottky. L'étude de ces premiers dispositifs élémentaires de l'électronique de puissance servira à évaluer notre contribution au développement des briques technologiques de réalisation des composants propres à la nouvelle filière diamant.



## CHAPITRE I: EXPLOITATION DES PROPRIETES DU DIAMANT POUR L'ELECTRONIQUE DE PUISSANCE

Comme évoqué précédemment, la demande mondiale croissante en énergie électrique sous ses différentes formes, les nouvelles tendances de design et les exigences de plus en plus extrêmes en terme de densité de puissance, de fréquence et de température de fonctionnement des futurs engins dans les secteurs du ferroviaire, de l'aéronautique, de l'aviation civile et militaire ..., imposent une rupture technologique dans la conception des systèmes de l'électronique de puissance dont la majorité utilisent aujourd'hui les composants silicium.

Dans ce chapitre, nous présenterons, d'abord, les champs d'applications des différents composants de puissance silicium. Cette partie permettra de dégager les différentes limites de performances de ces composants dans les applications futures de l'électronique de puissance.

Dans une seconde partie, une analyse détaillée de ces différentes limitations permettra de poser, alors, la nécessité de nouvelles approches. Parmi elles, la tendance est actuellement à l'utilisation de matériaux semi-conducteurs à grand gap en remplacement du silicium.

Nous verrons ensuite, les principaux bénéfices de ces nouveaux matériaux, en particulier le diamant, par rapport au silicium.

## I. ENJEUX DE L'ELECTRONIQUE DE PUISSANCE

### I.1. Domaines de performance des interrupteurs de puissance

Les applications actuelles de l'électronique de puissance exigent des conditions extrêmes de fonctionnement des systèmes de conversion de l'énergie électrique en terme de densité de puissance et/ou de fréquence. Les composants de puissance utilisés dans ces systèmes de conversion comme des interrupteurs peuvent être classés dans un plan puissance – fréquence selon leur domaine de performance (Figure I.1). Il existe un compromis entre la puissance commutée définie par le produit de la tension de blocage par le courant maximum délivrable à l'état passant (en VA) et la fréquence d'utilisation du composant. Une augmentation de la fréquence de fonctionnement ou de la puissance commutée par le système de conversion entraîne une augmentation de la puissance dissipée (pertes) dans les composants. De ce fait, c'est l'auto échauffement créé par ces pertes et donc la thermique qui limite les performances des composants. Ce qui oblige les systèmes de conversion actuels à fonctionner soit à haute fréquence avec une puissance commutée faible, soit à basse fréquence avec une forte puissance commutée.

Ainsi :

- Pour les applications haute puissance, les composants bipolaires (Transistors bipolaires, Thyristors, GTO,...) présentent un avantage certain du fait de leur faible perte en conduction mais limités en commutation par leur temps de recouvrement long (temps d'évacuation des charges stockées).
- Pour les applications haute fréquence, les composants unipolaires (diodes Schottky et MOSFETs) présentent l'intérêt d'une vitesse de commutation élevée, mais limités en direct par les pertes en conduction dues à la résistance passante spécifique  $R_{on}$  qui augmente avec leur tenue en tension.
- Les composants mixtes (IGBT, IEGT) dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des composants unipolaires et des composants bipolaires sont plus efficaces pour les applications puissance et fréquence moyennes.

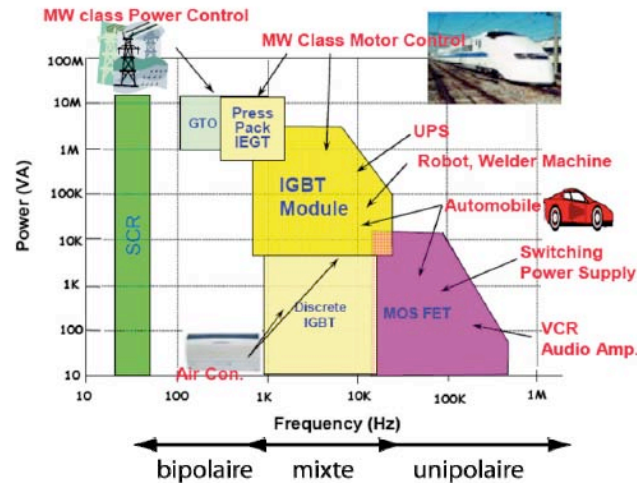


Figure I.1: Domaines de performance des interrupteurs de puissance en 2005 [Nakagawa07]

Les niveaux de puissance mis en jeu aujourd'hui dans les applications de l'électronique de puissance s'étendent de 100 W dans le domaine des micro-ondes à 100 MW aux plus basses fréquences. Et les demandes des nouvelles applications industrielles se font de plus en plus exigeantes en terme d'énergie, de rapidité et de fiabilité à hautes températures.

Pour répondre à ces contraintes, les performances des composants de puissance doivent être sans cesse améliorées, notamment le produit puissance x fréquence (P.f). Ce qui constitue aujourd'hui un défi majeur du fait des limites des caractéristiques intrinsèques du silicium et de la difficulté à développer des systèmes de refroidissement convenables.

Une analyse détaillée des différentes limitations des composants de puissance silicium actuels permettra de poser la nécessité de nouvelles approches aujourd'hui.

## I.2. Limites de performance des interrupteurs de puissance silicium

Les composants de puissance jouent le rôle d'interrupteurs dans les systèmes de conversion de l'énergie électrique qui basculent entre deux états :

- l'état « ON » ou « passant » caractérisé par la résistance passante spécifique ( $R_{ON.S}$ ) qui fixe l'énergie dissipée par effet joule dans l'interrupteur en conduction.  $R_{ON.S}$  doit être la plus faible possible.
- l'état « OFF » ou « bloqué » caractérisé par la tenue en tension ( $V_{BR}$ ) qui doit être la plus élevée possible.

Cependant, le passage d'un état à l'autre « commutation » n'est pas automatique et s'accompagne de dissipation d'énergie proportionnelle à la fréquence de commutation:

- le passage de « l'état OFF à l'état ON » ou « amorçage » est caractérisé par l'énergie dissipée  $E_{on}$ .

- le passage de « l'état ON à l'état OFF » ou « blocage » est caractérisé par l'énergie dissipée  $E_{off}$ .

On distingue ainsi deux sources de limitation dans les interrupteurs de puissance : les pertes par conduction liées à la chute de tension aux bornes de l'interrupteur et les pertes par commutation liées aux dynamiques de commutation.

La figure I.2 présente le synoptique général des différentes énergies dissipées dans un interrupteur de puissance pendant un cycle de fonctionnement.

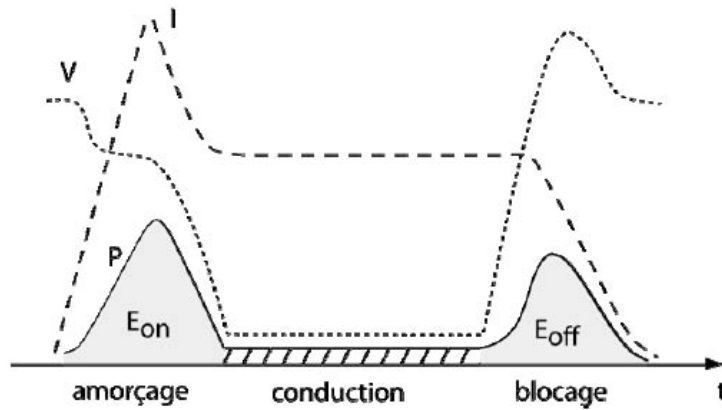


Figure I.2: Puissance dissipée pendant un cycle de fonctionnement d'un interrupteur de puissance

L'expression de la puissance totale dissipée par l'interrupteur s'exprime par :

$$P_{pertes} = V_{th} \cdot I_{moy} + R_{ON} \cdot I_{eff}^2 + f \cdot (E_{on} + E_{off}) \quad \text{Equation I.1}$$

Avec:

$V_{th}$  tension seuil du composant

$R_{ON}$  résistance à l'état passant du composant

$f$  fréquence de commutation

### I.2.1. Limitation en régime de conduction

La tenue en tension de l'ensemble des composants de l'électronique de puissance est assurée par une structure interne de diode PIN, dérivée de la jonction PN classique avec ajout d'une couche épitaxie intrinsèque ou faiblement dopée qui permet d'accroître la tenue en tension. La figure I.3 présente différents composants avec localisation de la zone de tenue en tension  $N^-$ . Les zones  $N^+$  et  $P^+$  sont des régions fortement dopées ( $10^{18}$  à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) et la zone



$N^-$  d'épaisseur  $W_D$  est suffisamment peu dopée ( $10^{12}$  à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) pour être assimilée à une couche intrinsèque.

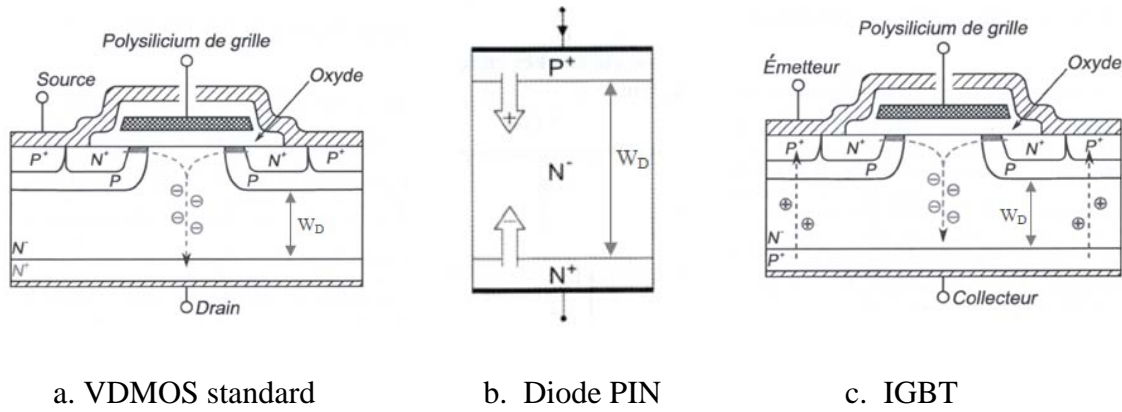


Figure I.3: Différentes structures de composants de puissance avec localisation de la zone de tenue en tension

A l'état bloqué, la tenue en tension est assurée par la jonction  $P^+N^-$ . L'extension de charge d'espace s'étend essentiellement dans la zone intrinsèque  $N^-$  appelée la "zone de drift". En considérant une répartition triangulaire du champ électrique dans la zone  $N^-$  uniformément dopée, la tenue en tension  $V_{BR}$  du composant est déterminée par le niveau de dopage, l'épaisseur de la zone de drift et par les propriétés physiques intrinsèques du matériau semi-conducteur, notamment son champ critique de claquage  $E_C$ , selon l'équation [Baliga08]:

$$V_{BR}(V) = \frac{\epsilon_s \cdot E_C^2}{2qN_D} \quad \text{Equation I.2}$$

$N_D$  dopage de la zone faiblement dopée  $N^-$

$E_C$  champ critique du silicium (300 kV/cm)

L'augmentation de l'épaisseur de la zone  $N^-$  ou l'abaissement de son dopage favorisent une augmentation de la tenue en tension du dispositif.

A l'état passant, la résistivité de la zone  $N^-$  a une grande influence sur la densité de courant transitée par le composant.

Dans le cas des composants unipolaires (VDMOS) la conduction est assurée par un seul type de porteurs, ici les électrons, injectés dans la zone de drift  $N^-$  depuis la zone  $N^+$  sous l'effet d'un champ électrique. La chute de tension directe du composant est fonction de la mobilité des électrons et la résistivité de la zone de drift  $N^-$  fixée par son épaisseur et son dopage.

Dans le cas d'une conduction bipolaire (PIN), les zones  $N^+$  et  $P^+$  injectent des porteurs dans la zone de drift  $N^-$  qui diminue considérablement sa résistivité (principe de modulation de la

conductivité). La chute de tension directe du composant dépend très peu de la résistivité de la zone de drift, celle-ci étant très faible, elle est principalement fixée par la mobilité des porteurs et leur durée de vie. Le courant total dans la structure est assuré par les deux types de porteurs qui offrent ainsi une plus forte densité de courant.

La densité de courant totale délivrée par le composant est déterminée par :

$$\text{Composants unipolaires : } j_C = qn\mu_n.E \quad \text{Equation I.3}$$

$$\text{Composants bipolaires : } j_C = q(\hat{n}\mu_n + \hat{p}\mu_p).E \quad \text{Equation I.4}$$

Avec  $\mu_n$  et  $\mu_p$  les mobilités respectives des électrons et des trous et  $\hat{n}$  et  $\hat{p}$  nombres des porteurs injectés en excès dans la zone de drift.  $E$  le champ électrique appliqué.

Les composants de puissance s'organisent autour d'une zone faiblement dopé « zone de drift » dont les propriétés déterminent les calibres de tension et de courant de ces dispositifs. Pour un niveau de dopage donné, l'obtention de calibres de tension élevés nécessite l'augmentation de l'épaisseur de la zone de drift. Ce qui induit une résistance à l'état passant très importante traduite par une forte dissipation de puissance en conduction. Inversement, une faible épaisseur de la zone de drift permet l'obtention de calibres de courant élevés, mais limite la tenue en tension du dispositif.

La montée en puissance du dispositif relève donc d'une question de compromis entre la tenue en tension et la résistance à l'état passant. Ce compromis permet d'illustrer la limitation des composants de puissance en régime de conduction.

Toujours dans la limite des hypothèses de l'Equation I.2, l'extension de la zone de charge d'espace  $W_D$  dans la zone de drift d'un composant unipolaire de puissance est exprimée par :

$$W_D = \frac{2V_{BR}}{E_C} \quad \text{Equation I.5}$$

En considérant que la résistivité de la zone drift vaut  $q.\mu_n.N_D$ , la résistance passante spécifique notée  $R_{ON}.S$  ou  $R_{ON,sp}$ , d'un composant unipolaire de puissance est alors donnée par :

$$R_{ON}.S(\Omega.cm^2) = \frac{4V_{BR}^2}{\epsilon_0\epsilon_r\mu_n E_C^3} \quad \text{Equation I.6}$$

La figure I.4 présente l'épaisseur de la zone de drift nécessaire et la résistance passante spécifique correspondante en fonction de la tenue en tension. Nous avons considéré la valeur maximale de la mobilité des électrons dans le silicium  $\mu_n = 1500 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  et  $E_C = 300 \text{ kV/cm}$ .

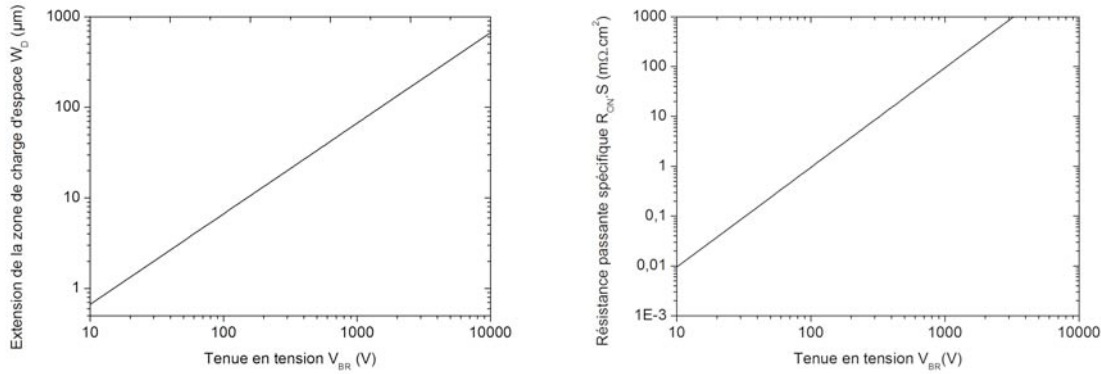


Figure I.4: L'épaisseur de la zone de drift  $W_D$  et la résistance passante spécifique  $R_{ON.S}$  correspondante en fonction de la tenue en tension

Les épaisseurs de la zone de drift nécessaires pour tenir la tension induisent des résistances à l'état passant importantes entraînant de très fortes puissances dissipées en conduction. Au-delà d'une certaine tension ( $<500\text{V}$ ), la résistance  $R_{ON.S}$  devient trop importante et il faut alors avoir recours aux bipolaires, mais ces composants sont lents et présentent des pertes en commutation.

### I.2.2. Limitation en régime de commutation

D'après l'**Equation I.1**, la contribution des pertes en commutation est proportionnelle à la fréquence de fonctionnement. L'auto échauffement dû à ces énergies est donc directement proportionnel à la fréquence. Cela limite la montée en fréquence des composants de puissance. Si on recherche de hautes fréquences de fonctionnement, les composants unipolaires sont préférables pour minimiser les pertes en commutation. Au contraire, les composants bipolaires sont efficaces du fait des pertes en conduction faibles.

Ces raisons expliquent les champs d'applications associés aux différents types de composants présentés en figure I.1.

### I.2.3. Limitation en température

Les limitations des composants découlent de l'auto échauffement du composant lié à l'ensemble des pertes évoquées précédemment. Ces énergies dissipées induisent un

échauffement au sein du composant qui dégrade ses performances et conduit, à terme, à sa destruction par emballement thermique au-delà de la température maximale d'utilisation de la jonction ( $T_{jmax} = 125^{\circ}\text{C}$  pour le silicium). Il est donc nécessaire de refroidir le composant pour maintenir sa température à des valeurs permettant un bon fonctionnement. L'évacuation de la chaleur est effectuée au moyen de systèmes de refroidissement.

La Figure I.5 présente la structure d'assemblage d'un composant électronique de puissance.

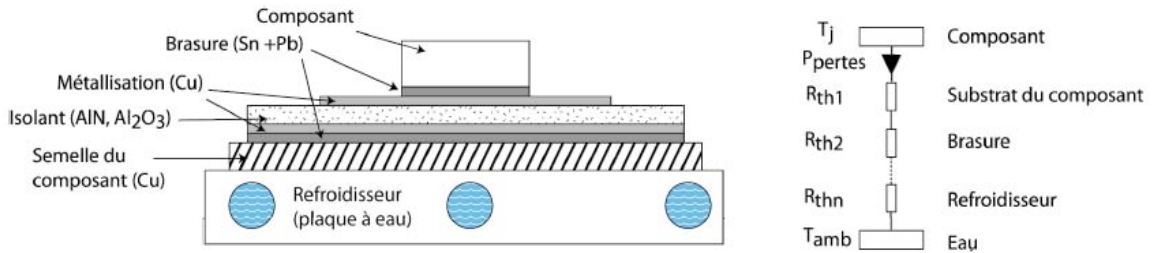


Figure I.5: L'assemblage d'un composant de puissance et le modèle thermique équivalent.

L'évacuation de la chaleur produite dans le composant se fait à travers les différentes couches de l'assemblage (brasures, métallisations, isolation électrique,...) jusqu'au refroidisseur.

Chaque région présente une résistance thermique différente qui entraîne des transitions de chaleur limitant ainsi l'efficacité du refroidissement.

D'après le modèle thermique ci-dessus, la température  $T_j$  du composant en fonction des différentes résistances thermiques ( $R_{th}$  en  $^{\circ}\text{K/W}$ ) et des pertes dans le composant ( $P_{pertes}$  en W) en régime statique est donnée par :

$$T_j = \sum_i R_{th} \cdot P_{pertes} + T_{amb} \quad \text{Equation I.7}$$

$T_{amb}$  température du boîtier assurée par le refroidisseur.

Par ailleurs, ces couches de matériaux de caractéristiques différentes (épaisseur, structure, coefficients de dilatation) sont soumises à des gradients de température importants et des cycles thermiques qui entraînent des déformations, puis des délaminations dégradant la durée de vie du composant à plus ou moins long terme. Ce dernier point limite encore plus la température maximale d'utilisation des composants de puissance silicium dans la plupart des applications électronique de puissance.

Le développement de systèmes de refroidissement efficaces demeure aujourd'hui une préoccupation majeure des concepteurs pour augmenter les performances des convertisseurs d'énergie.

### I.3. Nouvelles approches

Comme exposé précédemment, la montée en puissance et en fréquence des composants de l'électronique de puissance est limitée par un double compromis: un compromis résistance passante spécifique – tenue en tension et un compromis puissance – fréquence. Ces compromis sont fonction des caractéristiques intrinsèques du semi-conducteur utilisé, du type et de l'architecture du composant. Les recherches menées pour repousser ces limitations se sont concentrées dans un premier temps autour du développement de nouvelles architectures sur silicium. Ces études ont permis, par exemple dans le cas du transistor MOS de puissance, l'apparition des composants MOS à superjonction [Fujihira97] et les composants MOS à îlots flottants [Cézac00] qui permettent une nette amélioration du compromis entre la résistance passante spécifique et la tenue en tension. Cependant, les technologies de plus en plus poussées de ces architectures innovantes butent durablement sur les limites physiques du silicium.

La nouvelle tendance ces dernières années consiste à utiliser de nouveaux matériaux en remplacement du silicium, notamment les semi-conducteurs à large bande interdite (grand gap). Parmi ces matériaux semi-conducteurs, les plus prometteurs sont le carbure de silicium (SiC), le nitrure de gallium (GaN) et le diamant (C) dont les principaux bénéfices par rapport au silicium seront exposés dans la section suivante.

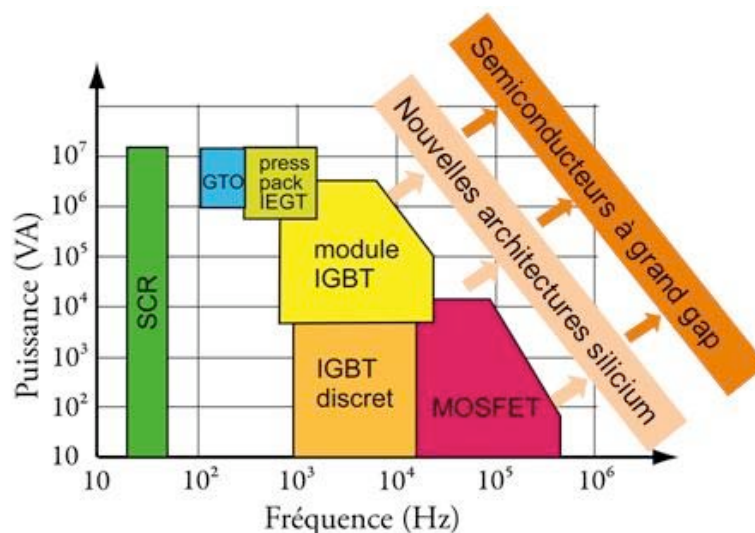


Figure I.6: Illustration des axes de recherches pour l'amélioration du produit puissance  $\times$  fréquence ( $P.f$ ) des composants de puissance

## II. LES SEMICONDUCTEURS GRAND GAP POUR L'ELECTRONIQUE DE PUISSANCE

Les matériaux semi-conducteurs grand gap représentent un grand avenir pour les composants de puissance. Par rapport au silicium, les principaux bénéfices apportés par ces matériaux sont un bon fonctionnement sur une large gamme de température [300 - 700] K, un champ critique de claquage élevé, une saturation élevée de la vitesse de dérive des électrons, une grande conductivité thermique et une grande largeur de bande interdite. Parmi ces matériaux, le carbure de silicium (SiC) et, plus récemment, le nitrure de gallium (GaN) et le diamant (C) ont suscité beaucoup d'intérêt du fait de leurs propriétés particulièrement intéressantes pour l'électronique de puissance.

### II.1. Propriétés électroniques et thermiques

Le classement des semi-conducteurs en électronique se fait en général en fonction de leurs propriétés électroniques et thermiques. Mais, outre ces paramètres, ils sont aussi bien souvent classés au moyen de calculs de facteurs de mérite qui reflètent un type d'application précis. Les plus utilisés sont le facteur de mérite de Baliga (BFM), de Johnson (JFM), de Keyes (KFM) et celui de Schneider (SFM). Ces facteurs de mérite ont été développés pour des applications spécifiques de la microélectronique et doivent donc être utilisés avec précaution pour les applications de l'électronique de puissance [Shenai90, Zhang02, Chow06].

- **Le facteur de mérite de Baliga (BFM)**

Le facteur de mérite de Baliga traduit la potentialité d'un semi-conducteur à répondre à la contrainte compromis tenue en tension/résistance passante des composants unipolaires de puissance. Il fait intervenir la mobilité des porteurs et le champ électrique critique du matériau.

$$BFM = \epsilon_r \cdot \mu \cdot E_C^3 \quad \text{en } V^2/\text{cm.s} \qquad \textbf{Equation I.8}$$

- **Le facteur de mérite de Johnson (JFM)**

Il évalue la capacité d'un matériau semi-conducteur dans les applications haute puissance haute fréquence. Il a été développé à l'origine pour évaluer les performances d'un hypothétique transistor bipolaire de puissance en mode amplification. Il tient compte du champ électrique critique et la vitesse de saturation des porteurs.

$$JFM = \frac{E_C^2 \cdot \nu_s^2}{4\pi^2} \quad \text{en } W.\Omega/s^2 \quad \text{Equation I.9}$$

- **Le facteur de mérite de Keyes (KFM)**

Il exprime le produit puissance x fréquence (P.f) en fonction de la température (auto-échauffement) toujours pour un hypothétique transistor bipolaire. Il prend en compte la conductivité thermique du matériau.

$$KFM = \lambda \left( \frac{C \cdot \nu_s}{4\pi\epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{en } W.Hz/K \quad \text{Equation I.10}$$

Avec  $C$  la célérité de la lumière.

- **Le facteur de mérite de Schneider (SFM)**

Le facteur de mérite de Schneider a été développé pour prendre en compte l'aspect thermique prépondérant en électronique de puissance dont ne tiennent pas compte la plupart des facteurs de mérite. Il illustre la capacité d'un matériau semi-conducteur dans la réalisation de composants bipolaires haute tension en prenant en compte sa capacité à dissiper la chaleur et à supporter les hautes températures.

$$SFM = E_C \cdot (\mu_n + \mu_p) \lambda T_{\max} \quad \text{en } W.Hz \quad \text{Equation I.11}$$

Le facteur de mérite SFM exprime le produit Puissance x fréquence (P.f) en fonction de la température maximale d'utilisation du matériau.

Le tableau I.1 présente les propriétés électroniques et thermiques du silicium, du carbure de silicium (SiC), du nitrure de gallium GaN et du diamant (C) ainsi que les facteurs de mérite normalisés par rapport au silicium.

Propriétés	Semiconducteurs conventionnels		Semiconducteurs grand gap		
	Si	GaAs	4H-SiC	GaN	Diamant (C)
Bande interdite $E_g$ (eV)	1,12	1,43	3,3	3,39	<b>5,45</b>
Mobilité des électrons $\mu_n$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	1500	6500	980	1250	<b>2200 *</b>
Mobilité des trous $\mu_p$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	450	400	120	35	<b>2000 **</b>
Concentration intrinsèque des porteurs $n_i$ (cm <sup>-3</sup> )	$1,1 \cdot 10^{10}$	$2,1 \cdot 10^6$	$8,2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-10}$	<b><math>1,6 \cdot 10^{-27}</math></b>
Champ critique de claquage $E_C$ (MV/cm)	0,3	0,4	3	3,3	<b>10</b>
Conductivité thermique $\lambda$ (W/cm.K)	1,4	0,45	5	1,3	<b>20</b>
Température maximum d'utilisation $T_{max}$ (°C)	125	150	500	650	<b>700</b>
Permittivité diélectrique $\epsilon_r$	11,8	13,1	9,7	10,4	<b>5,7</b>
Vitesse de saturation $v_s$ (x10 <sup>17</sup> cm/s)	1	1	2	2,2	<b>2,7</b>
BFM ratio/Si	1	16	134	677	<b>4555</b>
JFM ratio/Si	1	7	1138	281	<b>8206</b>
KFM ratio/Si	1	0,45	6,52	1,76	<b>32,2</b>
SFM ratio/Si	1	2	12,8	26,6	<b>1520</b>

Tableau I.1: Propriétés électroniques et thermiques des semi-conducteurs et facteurs de mérites proposés par Johnson, Keyes, Baliga et Schneider pour différentes applications électroniques \* [Tranchant07], \*\* [Teraji04]



L'ensemble des propriétés électroniques et électrothermiques dans ce tableau fait apparaître le diamant comme un matériau unique pour l'électronique des hautes énergies. Son champ de rupture diélectrique très élevé (10 MV/cm) et la grande mobilité des porteurs ( $2200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  pour les électrons et  $2000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  pour les trous) dans le diamant sont très attractifs pour le concept de composants forte puissance et haute fréquence. Cette potentialité, mise en évidence par les facteurs de mérite KFM et SFM, montre que le diamant est le matériau susceptible d'offrir le plus grand produit puissance x fréquence ( $P.f$ ) si cher à l'électronicien de puissance!!

Par ailleurs, la large bande interdite ( $E_g \sim 5,45 \text{ eV}$ ) du diamant combinée à sa conductivité thermique exceptionnelle ( $20 \text{ W/cm.K}$ ) en font un matériau de choix pour les composants opérant à haute température. Dans ce contexte, le diamant pourra, d'une part, être utilisé directement pour réaliser des composants capables de supporter de hautes températures sans refroidissement et, d'autre part, apporter une solution pour le management thermique des composants de puissance en général du fait de sa grande capacité à évacuer la chaleur. En particulier, le diamant utilisé comme substrat pourra permettre une nette amélioration des performances des composants silicium et GaN dont les conductivités thermiques sont très faibles.

## II.2. Compromis résistance passante spécifique / tenue en tension

D'après le tableau I.1, les semi-conducteurs grand gap possèdent un champ critique de claquage d'au moins 10 fois celui du silicium. Cela leur assure une tenue en tension d'au moins 10 fois plus grand. De ce fait, pour une même tenue en tension, un composant en semi-conducteur grand gap pourra être réalisé avec une épaisseur de zone de drift 10 fois plus faible ou avec un dopage 100 fois plus élevé. Ces avantages permettront de réaliser des composants unipolaires de plus faible résistance à l'état ON. La figure I.7 présente l'épaisseur de la zone drift nécessaire et la résistance à l'état passant correspondante en fonction de la tenue en tension pour les semi-conducteurs grand gap et le silicium, d'après les équations I.5 et I.6.

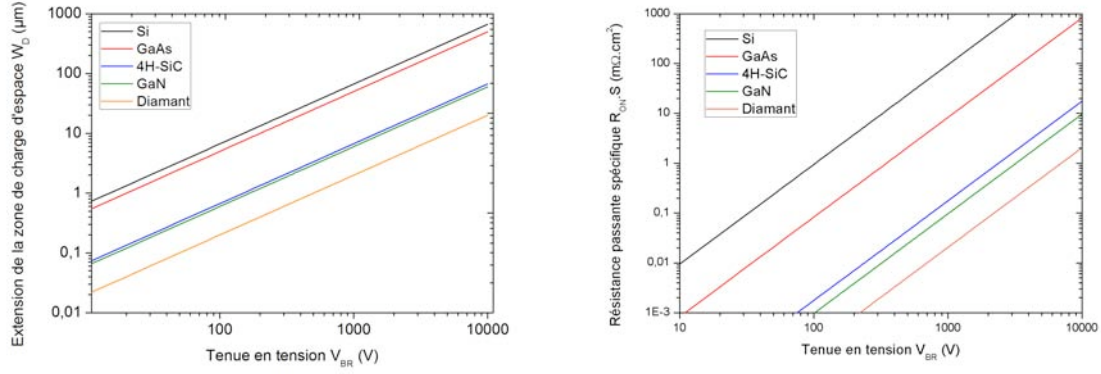


Figure I.7: L'épaisseur de la zone de drift  $W_D$  et la résistance passante spécifique  $R_{ON.S}$  correspondante en fonction de la tenue en tension des semi-conducteurs grand gap comparées au silicium

Ces figures montrent clairement la nette supériorité des matériaux grand gap par rapport au silicium, en particulier le diamant, pour la réalisation de composants forte puissance. Ainsi, un composant diamant 1000 V présenterait la même  $R_{ON.S}$  qu'un composant silicium 10 V. Ce qui permettrait globalement de travailler avec des composants unipolaires à haute tension et augmenter ainsi la fréquence.

Cependant, cette approche théorique ne tient pas compte des réalités physiques et de la maturité technologique de ces différents matériaux. Dans le cas du Si, du SiC et du GaN, l'énergie d'activation des donneurs considérés (phosphore, azote et silicium respectivement) est suffisamment faible pour considérer que tous les dopants sont ionisés pour n'importe quel dopage. Dans le cas du diamant, l'énergie d'activation  $E_A$  des dopants est élevée à 300K. Si l'on considère le dopage de type p au bore d'énergie d'activation 0,37 eV, par exemple, seulement près de 0,2% des dopants sont ionisés à température ambiante. Ce qui augmente considérablement la  $R_{ON.S}$  du diamant à 300K.

Pour cette raison, l'équation I.6 est légèrement modifiée. Ainsi, la résistance passante spécifique  $R_{ON.S}$  de la zone active peut-être analytiquement reliée au taux d'ionisation  $\alpha$  des dopants dans cette zone par [Baliga05]:

$$R_{ON.S}(\Omega.cm^2) = \frac{4V_{BR}^2}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_n E_C^3} \cdot \frac{1}{\alpha} \quad \text{Equation I.12}$$

Les performances des matériaux peuvent donc être reconsidérées selon la figure I.8 [Civrac09].

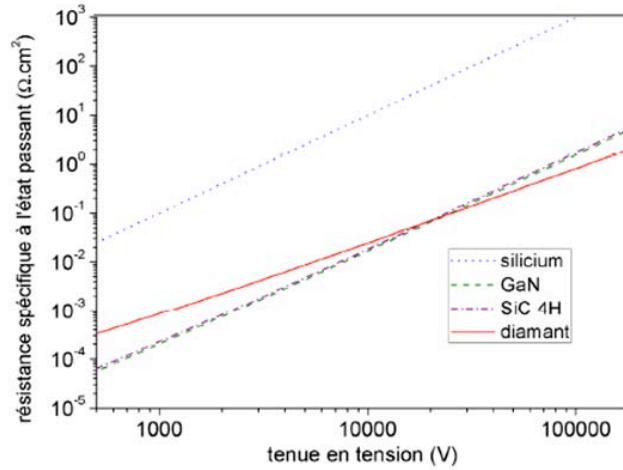


Figure I.8. Evolution corrigée de  $R_{ON}.S$  des semi-conducteurs grand gap en fonction de la tenue en tension

Le taux d'ionisation  $\alpha$  étant une fonction exponentielle de l'énergie d'activation  $E_A$ , l'évolution de la résistance  $R_{ON}.S$  en fonction de la tenue en tension  $V_{BR}$  n'est plus linéaire, d'où le changement de pente dans le cas du diamant.

Ainsi, les performances du diamant par rapport au SiC et au GaN ne sont attendues qu'à forte tension, au-delà de 10 kV.

### II.3. Fonctionnement en température

Un paramètre très important pour évaluer la capacité des composants à forte tension et à haute température est la concentration intrinsèque des porteurs  $n_i$  du matériau. Plus elle est faible, plus les courants de fuite sont faibles. Elle détermine la température d'emballement thermique du composant qui se produit lorsque  $n_i$  devient égal au dopage de la zone intrinsèque (zone de drift).

La variation de la concentration intrinsèque des porteurs  $n_i$  dans un semi-conducteur en fonction de la température est donnée par la relation:

$$n_i(T) = \sqrt{N_C(T).N_V(T)} \cdot \exp\left(\frac{-E_g(T)}{2kT}\right) \quad \text{Equation I.13}$$

qu'on peut écrire sous la forme :

$$n_i(T) = A.T^{3/2} \cdot \exp\left(\frac{-E_g(T)}{2kT}\right) \quad \text{Equation I.14}$$

Avec  $A$  = constante et  $E_g(T)$  la largeur de la bande interdite dépendant de la température.

La variation du gap en fonction de la température peut-être décrite analytiquement par [Raynaud10]:

- Pour les polytypes du SiC et du diamant :

$$E_g(T) = E_g(300K) - \lambda(T - 300) \quad \text{Equation I.15}$$

Avec  $\lambda = 3,3 \cdot 10^{-4}$  pour le 4H-SiC et  $\lambda = 5,4 \cdot 10^{-5}$  pour le diamant

- Pour le GaN:

$$E_g(T) = 3,28 - 7,7 \cdot 10^{-4} \left( \frac{T^2}{T + 600} \right) \quad \text{Equation I.16}$$

La Figure I.9 présente la variation de la densité des porteurs intrinsèques dans les différents matériaux semi-conducteurs en fonction de la température [Civrac09].

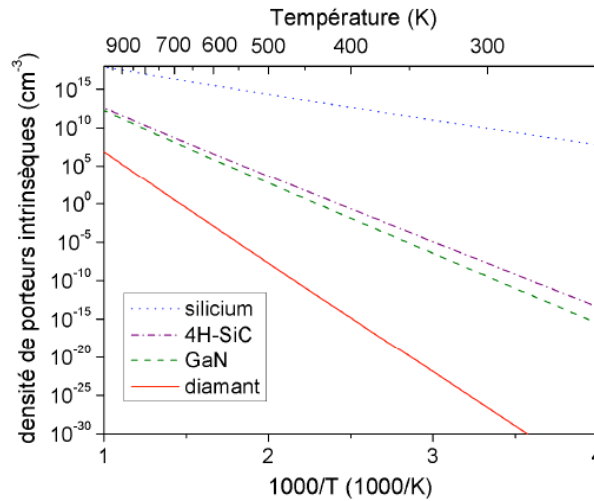


Figure I.9 : Variation de la densité de porteurs intrinsèques en fonction de la température

Comparativement au silicium, la densité des porteurs intrinsèques dans les semi-conducteurs grand gap est plusieurs décades en dessous de celle du silicium. Parmi les matériaux grand gap, la plus faible variation est obtenue pour le diamant. Ce dernier est donc mieux adapté à la réalisation des composants hautes températures.

Cependant, il est difficile de déterminer la température maximale d'utilisation d'un semi-conducteur, celle-ci étant fonction du niveau de dopage. Les températures maximales d'utilisation indiquées dans le Tableau I-1 sont celles déterminées pour un dopage standard de la zone de drift  $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

### III. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons analysé dans un premier temps les limites des interrupteurs de puissance silicium. Nous avons vu que la montée en puissance, en fréquence et en température de ces interrupteurs est limitée par la dissipation d'énergie (pertes), en conduction, due à la résistance passante spécifique  $R_{ON.S}$  et, en commutation, à la fréquence d'utilisation. Les voies exploitées jusqu'à présent pour repousser ces limites semblent de plus en plus buter sur les limites physiques du silicium, matériau de base de l'industrie électronique depuis plus d'un demi-siècle maintenant.

Puis, nous avons présenté les bénéfices que va apporter l'utilisation des semi-conducteurs grand gap, par rapport au silicium dans les applications futures de l'électronique de puissance. En particulier, le diamant combine des propriétés électroniques et électrothermiques exceptionnelles qui en font un matériau idéal pour l'électronique des hautes énergies et des hautes températures. Sa maîtrise en tant que matériau électronique devrait permettre l'émergence d'une nouvelle génération de dispositifs, en électronique de puissance, aux performances jamais atteintes à ce jour.

## **Bibliographie du chapitre I**

[Baliga05] B. Jayant Baliga “Silicon Carbide Power Devices” *Edition World scientific* 2005

[Baliga08] B. Jayant Baliga “Fundamentals of Power Semiconductor Devices” *Ed. Springer; 1 edition* (September 5, 2008)

[Cézac00] N. Cézac, F. Morancho, P. Rossel, H. Tranduc, A. Peyere Lavigne  
“A new generation of power unipolar devices: the concept of the FLoating Islands MOS Transistor (FLIMOST)” *Proceedings ISPSD’2000* (Toulouse), pp. 69-72.

[Chow06] T. Paul Chow “High-voltage SiC and GaN power devices” *Microelectronic Engineering* 83 (2006) 112–122

[Civrac09] G. Civrac “Vers la réalisation de composants haute tension, forte puissance sur diamant CVD. Développement des technologies associées” Thèse de doctorat, INP Toulouse, 2009

[Fujihira97] T. FUJIHIRA “Theory of semiconductor Superjunction devices” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.36, pp. 6254-6262, 1997.

[Nakagawa07] A. Nakagawa, Y. Kawaguchi, K. Nakamura “Achieving Material Limit Characteristics in Silicon Power Devices” *IEEE* 2007

[Raynaud10] C. Raynaud, D. Tournier, H. Morel, D. Planson “Comparison of high voltage and high temperature performances of wide bandgap semiconductors for vertical power devices” *Diamond & Related Materials* 19 (2010) 1–6

[Shenai90] Shenai, Krishna "Potential Impact of Emerging Semiconductor Technologies on Advanced Power Electronic Svstems " *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, VOL. 11, NO. 11, NOVEMBER 1990

[Teraji04] Teraji T., K. Arima, H. Wada, and Toshimichi Ito, "High-quality boron-doped homoepitaxial diamond grown by high-power microwave-plasma chemical vapor deposition" *Applied Physics Letters*, Vol. 96, Issue 10, pp. 5906-5908 (2004).

[Tranchant07] Tranchant N., M. Nesladek, D. Thomson, Z. Remes, A. Bogdan, P. Bergonzo "Time of flight study of high performance CVD diamond detector devices" *Phys. Stat. Solid.* Vol. 204 Issue 9, P 2827 - 3200 (2007)

[Zhang02] A. P. Zhang; F. Ren; T. J. Anderson, “High-Power GaN Electronic Devices” *Critical reviews in solid state and materials sciences* Volume 27, Issue 1, 2001, Pages 1 - 71



## CHAPITRE II : MATURITE DE LA TECHNOLOGIE DIAMANT



Comme nous l'avons présenté au chapitre précédent, le diamant combine des propriétés exceptionnelles qui en font un matériau idéal pour l'électronique des fortes énergies.

Sa maîtrise en tant que matériau électronique devrait permettre l'émergence d'une nouvelle génération de dispositifs, en Electronique de puissance, aux performances jamais atteintes à ce jour. Mais, pour être compétitif par rapport aux autres semi-conducteurs grand gap (SiC, GaN), il est indispensable d'obtenir de façon reproductible les performances annoncées à partir du diamant de synthèse. Ceci passe certainement d'abord, par la synthèse de films de diamant intrinsèques ou dopés de haute qualité électronique (dislocations, ..... ) et ensuite, par le développement des briques technologies nécessaires à la réalisation de composants (gravure, contacts, structures de protection périphérique, ...). Le premier point retiendra notre attention dans ce chapitre.

Dans un premier temps, nous passerons en revue les avancées actuelles dans la croissance du diamant intrinsèque ou dopé par technique de dépôt en phase vapeur CVD.

Ensuite, nous exposerons quelques démonstrateurs à base de diamant qui permettront, d'une part, la mise en évidence de la grande potentialité de ce matériau pour les applications de l'électronique de puissance et, d'autre part, de juger les progrès réalisés aujourd'hui dans la synthèse du diamant de qualité électronique.

## I. LE CARBONE : DU GRAPHITE AU DIAMANT

### I.1. Les différentes hybridations du carbone

Les différentes organisations des atomes du carbone recouvrent une grande variété de matériaux et de propriétés allant du graphite fragile, opaque et conducteur électrique au diamant extrêmement dur, transparent et parfaitement isolant électrique. Dans le carbone, un atome peut adopter l'une des trois configurations de liaison  $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$  (figure II.1a).

Dans la configuration  $sp^2$  correspondant à la phase graphite, chaque atome trivalent établit des liaisons avec trois atomes voisins dont deux liaisons covalentes simples (liaison  $\sigma$ ) et une double liaison  $\pi$ . Les doubles liaisons sont dans un plan perpendiculaire au plan des liaisons covalentes simples. Le graphite est la phase stable du carbone dans les conditions normales de température et de pression et cristallise dans une structure lamellaire constituée par des feuillets régulièrement espacés (Figure II.1b). Dans ces feuillets, les atomes sont disposés aux sommets d'hexagones réguliers de côté  $1.42 \text{ \AA}$ . Deux feuillets consécutifs A et B sont décalés de sorte que trois atomes d'un cycle se projettent sur des carbones du plan voisin B, les trois autres atomes se projettent aux centres de trois hexagones voisins (structure de type A-B-A). La distance entre deux feuillets est égale à  $3.4 \text{ \AA}$  et la cohésion entre feuillets est assurée par les liaisons  $\pi$ . La structure feuilletée du graphite lui confère un caractère doux, friable et une conduction métallique dans le plan des feuillets.

Dans la configuration  $sp^3$  typique à la phase diamant, chacun des atomes tétravalents est engagé dans quatre liaisons covalente simples (liaison  $\sigma$ ) très fortes avec les atomes voisins. Les liaisons covalentes sont dirigées selon les axes d'un tétraèdre. Le diamant est une phase métastable du carbone dans les conditions normales de température et de pression et cristallise dans une structure cubique à faces centrées constituée de deux réseaux imbriqués l'un dans l'autre avec un décalage de  $(1/4, 1/4, 1/4) a$  où  $a$  est le paramètre de maille ( $3,57 \text{ \AA}$ ). La Figure II.1c présente la structure cristallographique et la maille élémentaire du diamant. Les propriétés mécaniques, chimiques et électroniques exceptionnelles du diamant tiennent des liaisons  $sp^3$  des atomes carbones extrêmement solides et tenaces [Field92].

Le mélange des atomes trivalents du graphite ( $sp^2$ ) et des atomes tétravalents du diamant ( $sp^3$ ) conduit à une variété de matériaux aux propriétés intermédiaires suivant le rapport des liaisons  $sp^3/sp^2$  des atomes de carbone. Ces matériaux regroupés sous le nom carbone amorphe « a-C » ou diamond like carbon « DLC » n'existent pas à l'état naturel.

Les fullerènes dont les nanotubes, les plus connus, ont suscité beaucoup d'intérêts ces dernières années pour leur dureté extrême, leur transparence optique sur une large gamme de

longueurs d'onde et leur coefficient de friction faible qui les rendent très attractifs pour des applications en électronique, en tribologie et en optique [Neuville97, Mckenzie96, Kimock93].

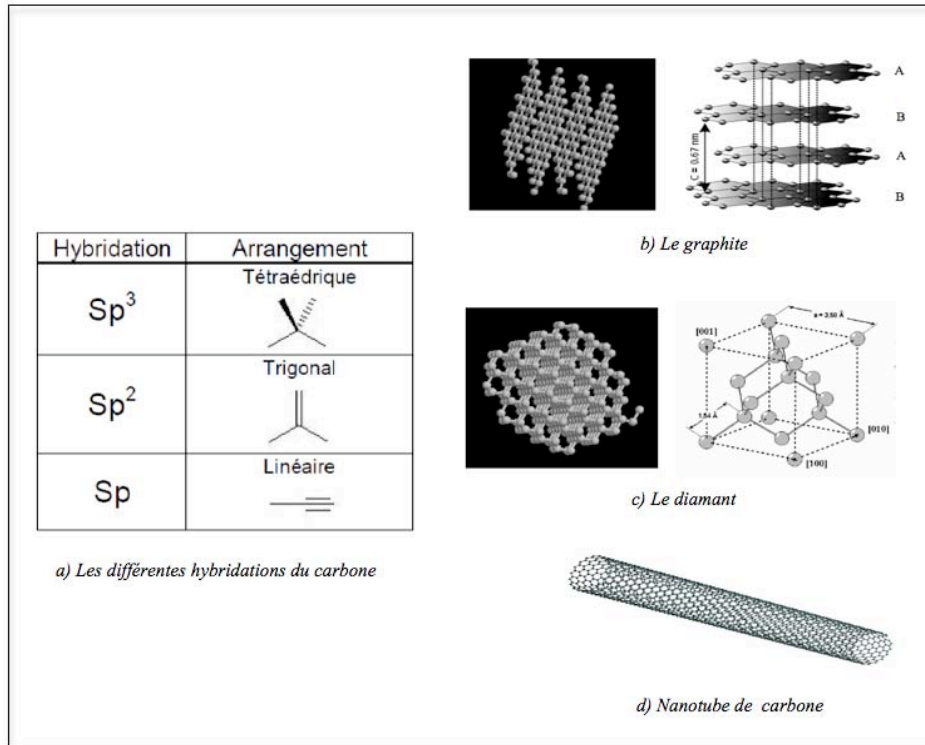


Figure II.1: Les différentes hybridations et organisations cristallographiques du carbone

## I.2. Diagramme de phase du carbone

Le diamant et le graphite sont tous deux des phases thermodynamiquement stables du carbone dans des conditions de température et de pression particulières. L'étude de la frontière entre les deux phases dans le diagramme d'équilibre Pression – Température du carbone a longtemps été d'intérêt pour la synthèse du diamant au laboratoire. L'expression la plus fiable utilisée est [Kennedy76] :

$$P(\text{GPa}) = 1,94 + 0,0025T(^{\circ}\text{C}) \quad \text{Equation II.1}$$

La connaissance actuelle du diagramme de phase du carbone est présentée sur la figure II.2.

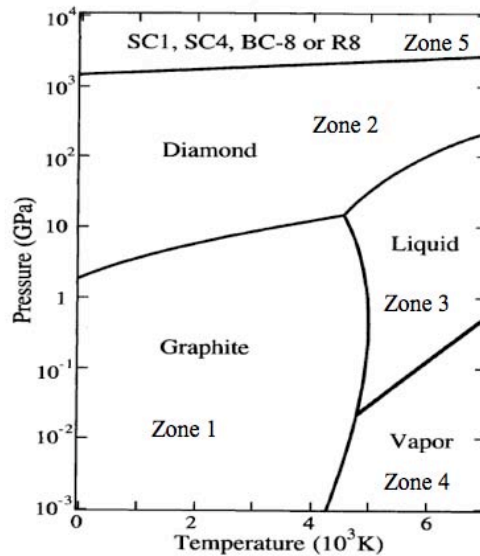


Figure II.2: Diagramme de phase du carbone [Kanda94]

La zone 1 définit les conditions de pression et de température pour lesquelles le graphite est la phase stable du carbone et la zone 2, les conditions où il y aurait conversion directe du graphite en diamant avec une pression et une température minimales de (1,7 GPa, 0 K). A très haute pression au delà de  $10^3$  GPa, il existerait des phases solides SC1, SC4, BC8 dont l'existence n'a pas encore été expérimentalement montrée.

La bonne maîtrise des frontières entre les différentes phases du carbone a permis de jeter les bases de la synthèse du diamant par différentes méthodes.

## II. LA SYNTHÈSE DU DIAMANT

### II.1. Diamant naturel

Les diamants naturels sont formés par conversion du carbone dans la croûte terrestre sous des conditions de pression et de température extrêmes, supérieures à 5 GPa et 1500°C. Ils sont classifiés en deux types selon la nature des impuretés incorporées dans leur structure pendant la formation géologique. Les types I (Ia et Ib) contiennent de l'azote et les types II (IIa et IIb) le bore.

- Type Ia: La grande majorité des diamants naturels appartiennent à cette catégorie. Ils contiennent des agrégats d'azote qui leur confèrent une couleur allant de l'incolore au jaune pâle.
- Type Ib: Très rares, ils contiennent une grande quantité d'azote en sites substitutionnels. Ils sont aussi de couleur jaune.
- Type IIa: Ces diamants ne contiennent pratiquement pas d'impuretés d'azote. Ils sont très rares. Ce type de diamant est dit « pur », il est isolant électriquement et incolore.

- Type I Ib: Ce type de diamant contient du bore B en sites substitutionnelles qui leur donne une couleur résiduelle bleue. L'intensité de la couleur dépend de la concentration en bore.

## II.2. Le diamant Haute Pression Haute Température (HPHT)

Le principe de la synthèse du diamant par HPHT repose sur la conversion du graphite en diamant dans les conditions similaires à celles de la formation géologique du diamant naturel où le diamant est la phase stable du carbone. Cependant, outre la connaissance des conditions stables de cette conversion, les considérations cinétiques sont aussi nécessaires. Aussi, l'énergie d'activation de la conversion directe (transformation solide-solide) du graphite au diamant est très grande et de très hautes températures et pressions sont requises. La synthèse du diamant à l'échelle industrielle par cette technique fait donc intervenir des catalyseurs, en particulier, les métaux de transition (Co, Fe, Ni, ...) [Bovenkerk59] en fusion dans lesquels le carbone est dissous à hautes pressions (5 GPa - 20 GPa) et hautes températures (1000°C-3000°C) [Kanda94]. La figure II.3 présente l'intérieur du bâti HPHT de la société Sumitomo Electric au Japon.

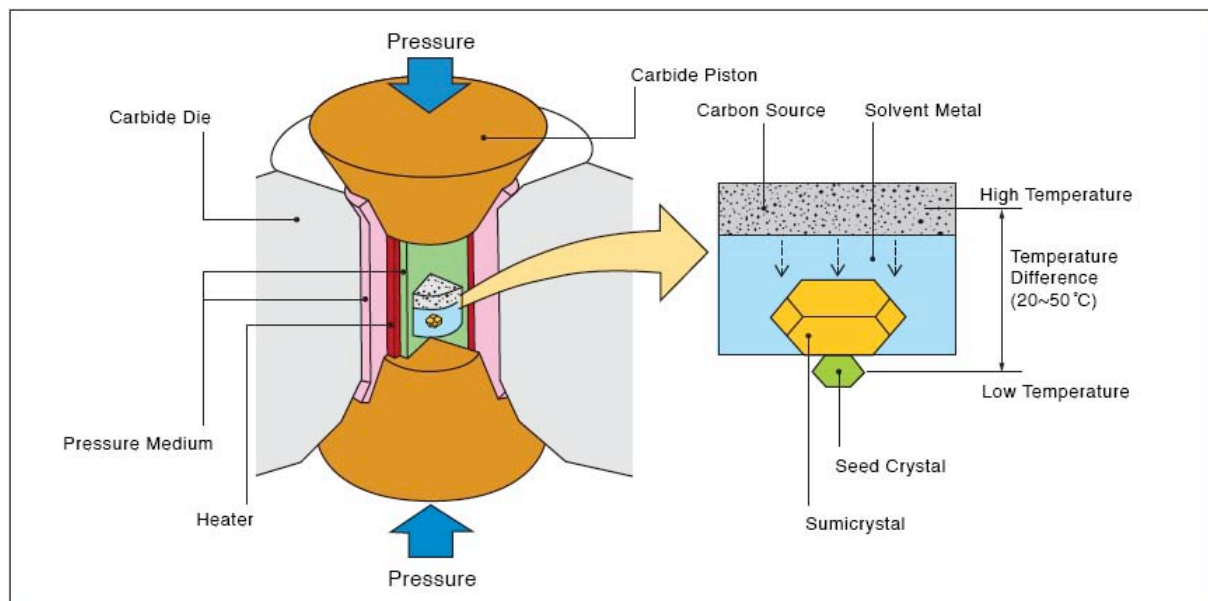


Figure II.3: Bâti de croissance HPHT de SUMITOMO ELECTRIC

Un gradient de température est créé à l'intérieur de l'enceinte chauffante (heater) pour fondre la source de carbone dans un solvant de métal en fusion, le tout étant maintenu à une pression de 5 GPa et une température de 1300°C. Ce processus permet de faire croître des cristaux de diamant à la surface d'un germe de diamant naturel (seed). Les diamants fabriqués par cette méthode sont très proches du diamant naturel, en particulier, du type Ib (Figure II.4). Cependant, ils sont de petite taille (de 2x2 mm<sup>2</sup> à 5x5 mm<sup>2</sup>) et contiennent des impuretés des

catalyseurs métalliques utilisés ainsi qu'une grande quantité d'azote due à l'environnement de synthèse. La présence d'azote dans ces diamants est responsable de leur coloration jaune. Ainsi, les diamants HPHT sont utilisés comme outils de coupe et de polissage pour leurs propriétés mécaniques et comme substrats pour la croissance du diamant CVD pour l'électronique.



Figure II.4 : Cristal de diamant naturel (à gauche) et de diamant HPHT sumicrystal (à droite)

### II.3. Le diamant basse pression basse température CVD

Le principe de la croissance CVD du diamant est le dépôt d'atomes de carbone issus de la dissociation de gaz carbonés précurseurs ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ...) à la surface d'un substrat solide. L'activation de la phase gazeuse (plasma) peut être thermique (filament chaud), chimique (combustion de flammes) ou une décharge électrique (RF, Micro-onde...). Si le substrat est du diamant (HPHT ou naturel), les films obtenus sont dits homoépitaxiaux ou monocristallins, sinon, ils sont dits hétéroépitaxiaux. Dans ce dernier cas, les films obtenus peuvent être monocristallins ou polycristallins.

Le premier rapport sur la synthèse du diamant en phase gazeuse à basse pression est de W. Eversole en 1954 à partir d'expériences basées sur le monoxyde de carbone  $\text{CO}$  et du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  à des températures de  $800^\circ\text{C}$  –  $1000^\circ\text{C}$  et des pressions de  $5.10^6 \text{ Pa}$  –  $31.10^6 \text{ Pa}$  [Angus94]. Mais, la formation de graphite, la phase stable du carbone dans ces conditions de température et de pression, affectait énormément la qualité des films obtenus.

L'ère moderne de la croissance CVD du diamant commence au début des années 80 avec la publication d'une série de papiers par le NIRIM au Japon qui décrivent la croissance des particules et des films de diamant à la surface de divers substrats portés à environ  $850^\circ\text{C}$  à partir du méthane  $\text{CH}_4$  dilué à l'hydrogène  $\text{H}_2$  à des pressions partielles entre  $4.10^3 \text{ Pa}$  -  $5.10^3 \text{ Pa}$  par procédé filament chaud HFCVD pour « Hot Filament CVD », plasma radiofréquence RFCVD et plasma micro-onde MWCVD [Matsumoto82, Kamo83, Matsui83]. Les films obtenus sont exempts de graphite et la vitesse de croissance est de plusieurs  $\mu\text{m/h}$ .

Ces travaux constituent, à ce jour, la base de la synthèse CVD du diamant. Dans le mélange gazeux  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  communément utilisé, l'espèce hydrogène atomique joue un rôle multiple [Anthony90, Badzian88, Butler93]:

- Il est l'espèce réactive majoritaire de la phase gazeuse et y contrôle les réactions chimiques.
- Il permet de stabiliser la surface du diamant en croissance en saturant les liaisons pendantes.
- Il permet la création de sites actifs et la formation des espèces carbonées dans la phase gazeuse nécessaires à la croissance.
- Il grave préférentiellement les phases non-diamants (graphite, carbone amorphe).

Dans cette section, nous nous intéresserons à la croissance du diamant par procédé plasma micro-onde MWCVD car les échantillons de diamant utilisés dans le cadre de nos travaux ont été synthétisés par cette méthode au Laboratoire LSPM (Villetaneuse, France).

### II.3.1. Le réacteur de croissance MWCVD

Les différents réacteurs de synthèse CVD du diamant présentent beaucoup de similitudes, mais les réacteurs MWCVD présentent certains avantages majeurs pour la croissance de films de qualité électronique dont :

- La stabilité et la reproductibilité de plasma micro-onde non isotherme qui permet le dépôt en continu pendant des dizaines ou des centaines d'heures.
- Génération de plasma de haute densité (création efficace de radical  $\text{CH}_3$  et d'hydrogène atomique) qui favorise à la fois la vitesse de croissance et la qualité du diamant.
- La possibilité d'étendre le processus aux substrats de grandes tailles du fait de l'uniformité de la température en surface.

La figure II.5 présente le réacteur MWCVD à enceinte métallique utilisé au LSPM. La source micro-onde couplée à une enceinte métallique refroidie par eau (guide d'onde) transmet un champ électrique micro-onde de 2,45 GHz avec une puissance réglable (jusqu'à 6 kW) à une antenne verticale. Cette antenne permet alors d'activer le plasma de dépôt dans l'enceinte métallique à travers une fenêtre en quartz. La température du substrat immergé dans le plasma est fixée entre 800°C et 1100°C et la pression de l'enceinte peut varier de 10 torr à 100 torr. Ce réacteur permet de réaliser des films de haute pureté et d'épaisseur de quelques microns à plus d'un millimètre à des vitesses de dépôt de l'ordre de 10  $\mu\text{m/h}$ .



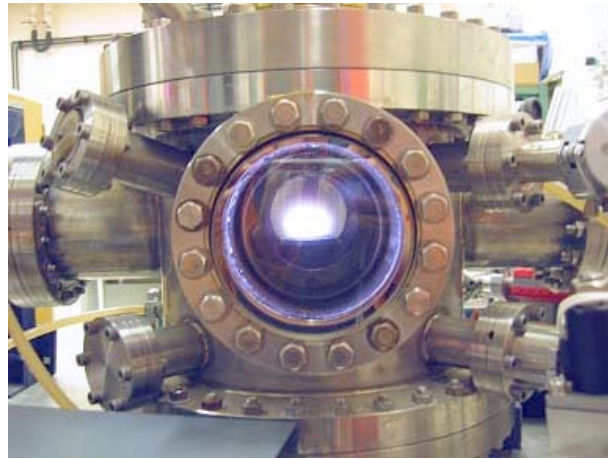
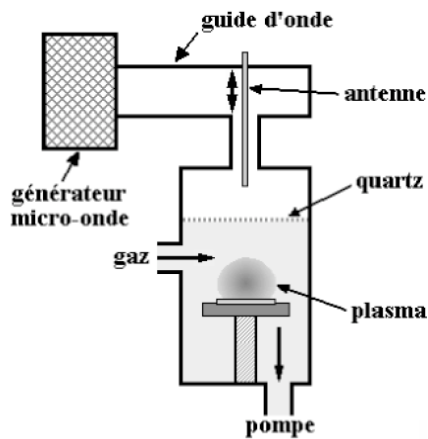


Figure II.5 : Schéma d'un réacteur MPCVD (à gauche) et photographie du réacteur MWCVD à enceinte métallique du laboratoire LSPM (Villetaneuse, France).

### II.3.2. Diamant monocristallin

#### II.3.2.1. Choix des substrats

Les substrats utilisés en homoépitaxie, qui peuvent être ici du diamant naturel ou HPHT, fixent la taille, la qualité et l'orientation cristalline des films synthétisés. Les différentes faces cristallographiques (100), (110), (111) du diamant n'ont pas la même structure atomique et n'ont donc pas le même comportement vis à vis des conditions de croissance [Nebel08]. Ainsi, l'effet de l'incorporation des impuretés, la vitesse de croissance et la morphologie (marche, rugosité) des films peuvent beaucoup varier selon la face cristallographique de croissance du substrat. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons au dépôt de films de diamant sur les substrats diamant HPHT Ib d'orientation (100), la plus utilisée car présente les plus grandes surfaces et une incorporation facile du bore lors du dopage.

#### II.3.2.2. Croissance et morphologie des films

Le procédé MWCVD permet de réaliser des dépôts homogènes sur des surfaces allant jusqu'à 2 pousses. Cependant, la taille des films de diamant monocristallins est limitée par celle des substrats disponibles actuellement qui varie de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  à  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ . La figure II.6a présente le résultat brut d'un dépôt CVD sur un substrat diamant HPHT Ib (100) au laboratoire LSPM (Villetaneuse, France). Après les opérations de rodage, de découpe laser et de polissage, on obtient des films de diamant monocristallins CVD intrinsèques ou dopés (figure II.6b).



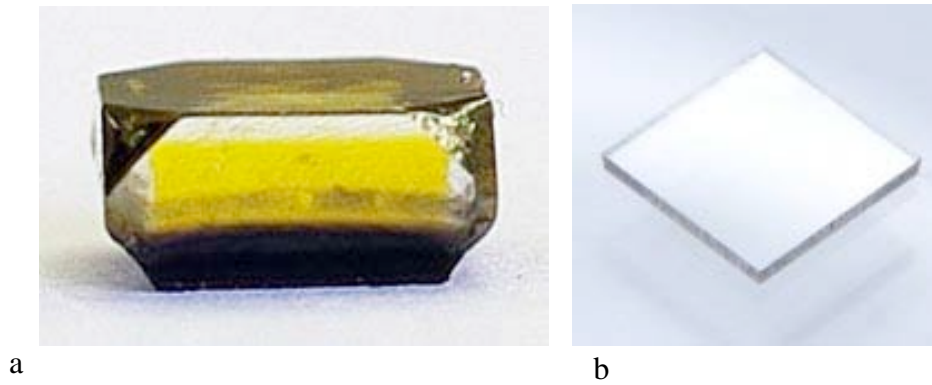


Figure II.6 : a) Substrat diamant HPHT Ib (100)  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  après dépôt MWCVD  
b) Film de diamant monocristallin  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  après traitement et découpe laser

La croissance bidimensionnelle sur les surfaces (100) d'orientation exacte peut générer plusieurs types de défauts dont les cristallites non-épitaxiées, les îlots de forme pyramidale à base carrée (hillocks) et les dislocations qui affectent durablement la qualité cristalline des films.

- **Cristallites non-épitaxiées**

Ce type de défauts n'est généralement pas lié au substrat et est vraisemblablement lié à une contamination accidentelle (souvent due au porte substrat). Un prétraitement soigneux de la surface du substrat, associé à l'utilisation de plasma de haute densité de puissance, permet généralement d'éviter la formation de ces défauts.

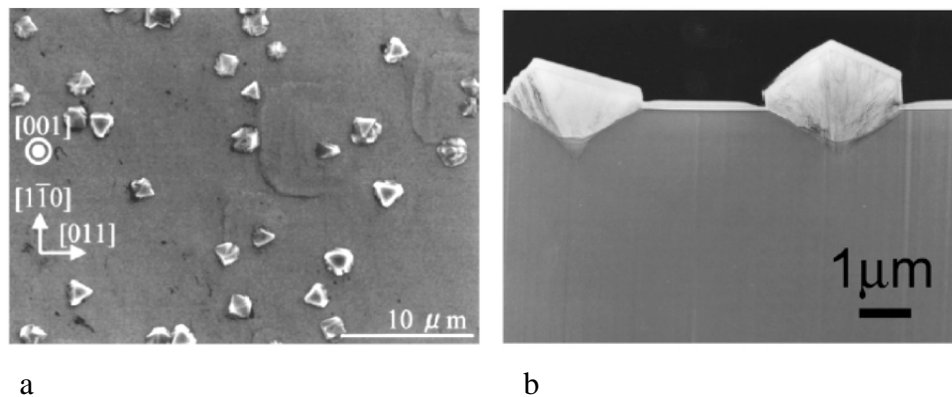


Figure II.7: a) Cristallites non-épitaxiées sur un film de diamant monocristallin CVD (100)  
b) Vue en coupe de cristallites non-épitaxiées [Tallaire08]

- **îlots de forme pyramidale à base carrée (Hillocks)**

Ce type de défauts prend naissance sur une émergence de dislocation à la surface du substrat qui va localement accélérer la vitesse de croissance. Les Hillocks, qui peuvent être plats ou pyramidaux, sont parfois décorés d'une macule au sommet.

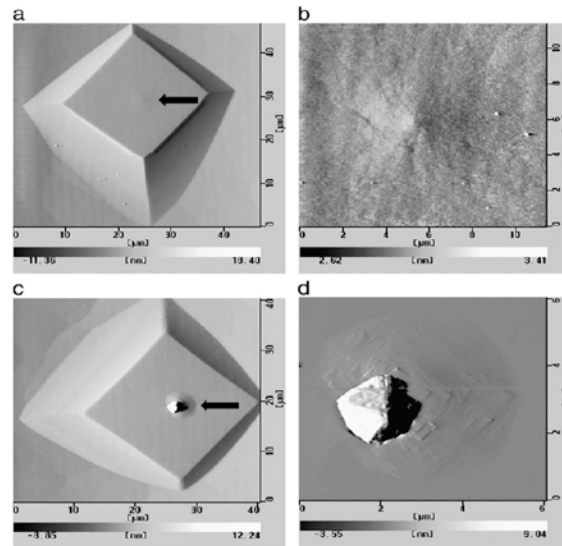


Figure II.8: Hillocks sur un film de diamant monocristallin CVD [Tallaire08]

- **Dislocations**

La formation des dislocations dans les films peut être d'origines diverses, mais très souvent associée à la propagation des dislocations et de rainures de polissage provenant du substrat de base et aussi à l'apparition de contraintes dans le cristal au cours de la croissance.

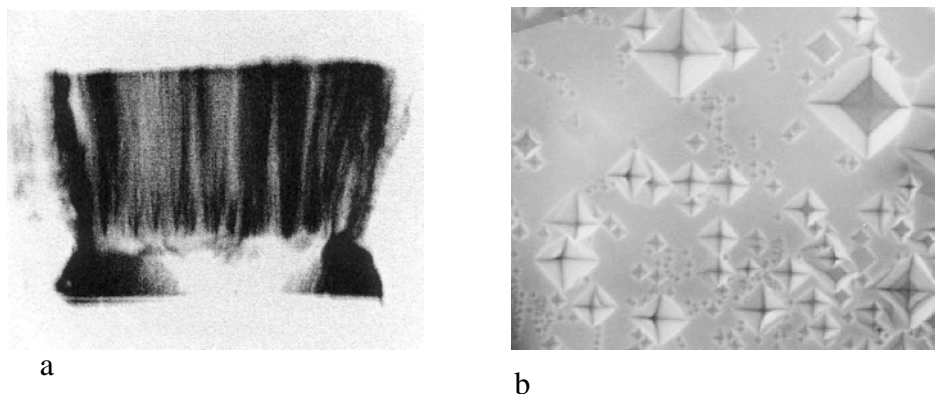


Figure II.9: a) Topographie X illustrant la propagation des dislocations dans les films de diamant CVD [Martineau04], b) Emergence de dislocations à la surface d'un film de diamant CVD

Ces défauts sont réputés comme des « défauts tueurs » lorsque ces films sont utilisés pour la réalisation des composants électroniques. Ils affectent la mobilité des porteurs électriques et induisent des chemins de conduction dans le matériau qui dégradent son aptitude à tenir de forts champs électriques. La minimisation de la densité des défauts dans les films CVD repose, d'une part, sur la maîtrise des conditions de croissance et, d'autre part, sur l'efficacité du prétraitement des substrats avant la croissance. La croissance de films de diamant monocristallin de qualité qui répond aux exigences des applications de l'électronique de puissance constitue aujourd'hui un défi majeur.

### II.3.3. Diamant polycristallin

#### II.3.3.1. Choix des substrats

L'hétéroépitaxie consiste à faire croître du diamant sur un substrat de nature différente. La structure cristallographique identique et le coefficient d'expansion thermique proche de celui du diamant induisant des contraintes faibles à l'interface, font du silicium le substrat le plus utilisé. Dans cette croissance, les faces cristallographiques Si (100) sont privilégiées car permettent d'obtenir les meilleurs films en terme de rugosité.

#### II.3.3.2. Croissance et morphologie des films

La croissance du diamant sur un substrat non diamant requiert habituellement une étape de nucléation intermédiaire du fait du désaccord de maille entre les deux matériaux. Cette étape fournit au substrat les germes de diamant nécessaires qui croissent en trois dimensions jusqu'à la fusion des grains, formant ainsi un film polycristallin continu. La taille moyenne des grains augmente avec une augmentation de l'épaisseur du film [Gracio10]. Les films résultants sont dits micro, nano ou ultra-nano cristallins selon la taille moyenne des grains (Figure II.10). La croissance de films de diamant polycristallin de grande taille est plus aisée car ne nécessite pas un travail important en amont. Cependant, les joints de grain « tuent » la mobilité des porteurs dans ces films et ont les mêmes effets que les dislocations dans les films monocristallins. L'hétéroépitaxie est donc utilisée pour le dépôt de films de diamant de grande taille pour lesquels les paramètres de transport électriques ne sont pas essentiels. Pour une technique de synthèse donnée, la morphologie des films dépend du substrat, des conditions de dépôt et de l'épaisseur.

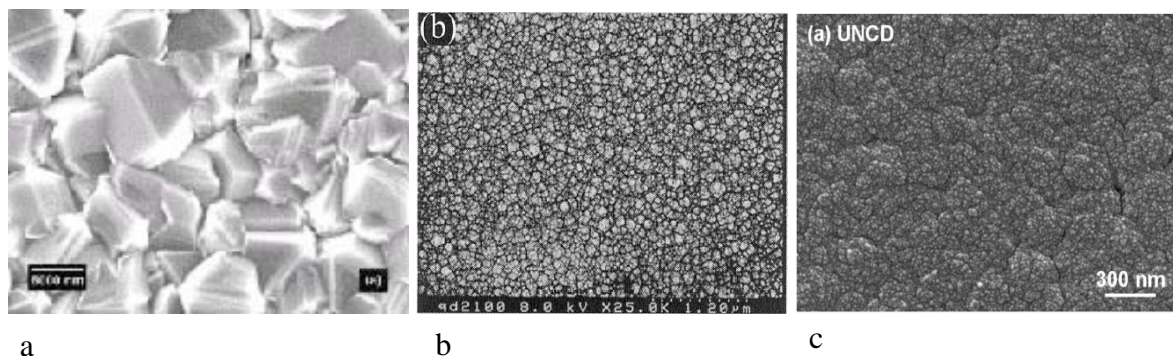


Figure II.10 : a) diamant microcristallin (MCD) grain  $\sim 8 \mu\text{m}$  [Baranauskas01]

b) diamant nanocristallin (NCD) grain  $< 100 \text{ nm}$  [Sharda01]

c) diamant ultra-nanocristallin (UNCD) grain  $< 10 \text{ nm}$  [Wang09]

### III. LE DOPAGE DU DIAMANT

Une technologie essentielle dans la mise en œuvre de composants électroniques est le dopage  $p$  et  $n$  du matériau semi-conducteur de base. Comme le silicium et le germanium, éléments du groupe IV du tableau de Mendeleïev, les dopants naturels du type  $p$  du diamant sont les éléments du groupe III et ceux du type  $n$  sont les éléments du groupe V. A ce jour, le dopage du diamant demeure un point critique de son utilisation en tant que matériau électronique. Pour que les atomes impurétés soient électriquement actifs, ils doivent s'inclure dans la maille cristalline compacte et très étroite du diamant et se placer en site substitutionnelle. La grande taille de la plupart des atomes potentiels dopants et leur miscibilité extrêmement basse excluent un grand nombre de dopants possibles d'être des donneurs ou accepteurs pratiques dans le diamant. Parmi les potentiels dopants du diamant, seuls le bore B et le phosphore P semblent avoir aujourd'hui les propriétés requises pour un dopage de type  $p$  et de type  $n$  respectivement.

#### III.1. Techniques de dopage

La dureté extrême du diamant et son caractère métastable rendent la plupart des techniques classiques de dopage, très séduisantes pour les semi-conducteurs standards, problématiques ou impraticables pour le diamant.

En raison des coefficients de diffusion très faibles, les travaux sur la diffusion d'atomes dopants dans le diamant, en dehors de l'hydrogène [Saguy03], n'a pas encore conduit à des résultats probants. Une très fine couche de diamant ( $\sim 50$  nm) de type  $p$  a été obtenue par diffusion thermique rapide de bore à  $1400^{\circ}\text{C}$  avec une résistivité relativement basse ( $\sim 800 \Omega.\text{cm}$ ) [Tsai99]. Une autre étude sur la diffusion du bore dans le diamant polycristallin entre  $1500$ - $16500^{\circ}\text{C}$  menée par Krutko *et al* conduit à une couche dopée ( $\sim 0,5 \mu\text{m}$ ) de résistivité proche de  $0,02 \Omega.\text{cm}$ . Une mobilité des trous d'environ  $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  et un coefficient de diffusion de  $5,2.10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  sont mesurés [Krutko00].

En revanche, le dopage lors de la croissance HPHT ou CVD (dopage *in-situ*) permet en général d'introduire les impuretés dans le diamant en quantité désirée. Cette méthode expérimentée avec succès pour le bore (B), l'azote (N), le phosphore (P), produit les propriétés électroniques attendues. Mais la méthode bute sur le problème de solubilité limite des atomes dopants, souvent très basse, dans le diamant.

L'implantation ionique, qui en principe contourne le problème de solubilité des atomes dopants, est aussi problématique dans le cas du diamant. L'implantation ionique génère un grand nombre de brisures de liaisons et de déplacements atomiques détruisant

progressivement la périodicité cristalline du matériau à mesure que la dose d'implantation augmente. Dans le cas du diamant, deux analyses convergentes montrent qu'au-delà de  $1.10^{22}$  défauts créés par  $\text{cm}^3$  [Thonke03] et au-delà d'une certaine dose d'implantation [Prawer95], les liaisons covalentes  $\text{sp}^3$  du diamant se réorganisent irréversiblement, par suite d'un recuit post-implantation, en des liaisons  $\text{sp}^2$  généralement présentes dans le graphite.

### III.2. Dopage de type p

Actuellement, le bore est le seul dopant de type  $p$  qui peut être introduit de façon reproductible et en quantité suffisante dans le diamant lors de la croissance en phase vapeur. L'incorporation du bore se fait par ajout de précurseurs, en particulier le diborane  $\text{B}_2\text{H}_6$  et le triméthylborane ou TMB ( $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ), au gaz de croissance  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  [Locher95, Yamanaka98]. Le dopage des films obtenus peut être varié sur une large gamme de concentration ( $10^{15}$  à  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$ ) et sur différentes orientations cristallines, mais seulement pour de faibles épaisseurs inférieures à  $2\text{ }\mu\text{m}$  [Deneuville07]. Malgré son niveau accepteur relativement profond avec une énergie d'activation de  $0,37\text{ eV}$ , le diamant dopé au bore reste efficace pour produire une conduction de trous acceptable à température ambiante. Le challenge reste, à présent, l'élaboration de couches épaisses de diamant fortement dopées [Achard10].

### III.3. Dopage de type n

Le seul dopage de type  $n$  du diamant prouvé et utilisable est obtenu par incorporation du phosphore pendant la croissance CVD du diamant. Les meilleurs résultats sont obtenus sur les couches épitaxiales d'orientation (111) par ajout de phosphine ( $\text{PH}_3$ ) [Koizumi97] ou de tertiarybutylphosphine (TBP) [Kato05, Kociniowski06] au gaz de croissance. Toutefois, la concentration de phosphore que l'on peut introduire dans les films obtenus demeure faible à cause de la solubilité limite du phosphore dans le diamant (environ  $10^{19}\text{ cm}^{-3}$ ). De plus, le niveau donneur du phosphore avec une énergie d'activation de  $0,6\text{ eV}$  [Gheeraert02, Suzuki04] est beaucoup trop profond pour produire une conduction utile à des applications de l'électronique de puissance à température ambiante.

De plus, le fait que les meilleurs résultats de l'incorporation des dopants sont obtenus sur les faces (100) pour le type  $p$  au bore et sur les faces (111) pour le type  $n$  au phosphore pose aussi une autre difficulté pour la réalisation des jonctions  $\text{pn}$  par croissance séquentielle des couches homoépitaxiales de type  $p$  et  $n$ .

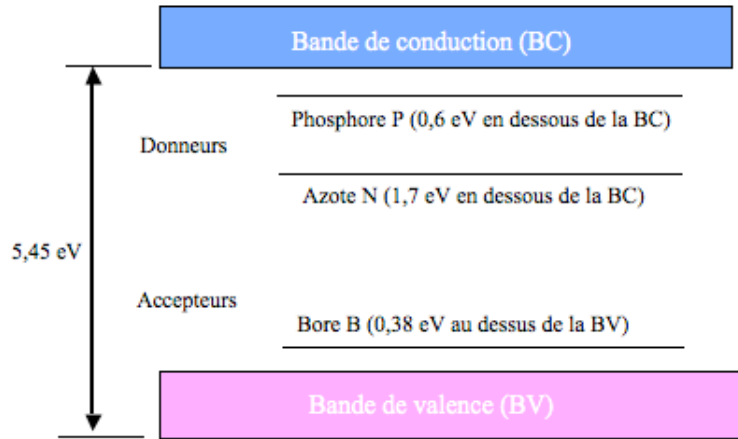


Figure II.11: Position de quelques niveaux donneurs et accepteurs dans le diamant [Kraft07]

### III.4. Impuretés contaminants dans le diamant dopé

#### III.4.1. L'hydrogène

L'hydrogène est un gaz clé dans la croissance du diamant par dépôt chimique en phase vapeur. Il est, de ce fait, non intentionnellement incorporé dans toutes les couches de diamant synthétisées par cette méthode. Sa présence peut affecter considérablement les propriétés électroniques et optiques du diamant.

En surface, l'hydrogène est responsable de la conduction surfacique de type p et de l'affinité électronique négative ( $\sim -1,3$  eV) du diamant [Takeuchi05, Cui98]. La concentration surfacique des trous, quasiment indépendante de la température, est d'environ  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . L'énergie d'activation associée au niveau accepteur est de 50 meV et la mobilité des trous est de l'ordre de  $70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  à température ambiante [Hayashi97]. Le diamant hydrogéné est expérimenté dans la réalisation des transistors FETs, mais ces dispositifs sont beaucoup limités par la désorption de l'hydrogène au-delà de  $200^\circ\text{C}$  [Itho95, Aleksov03].

En volume, l'hydrogène passive les dopants (bore, phosphore) par formation de complexes. La formation de complexes bore hydrogène B-H trouve son application dans la conversion de conduction de type p en type n par deteuration du diamant dopé au bore. Ce type n particulier du diamant présente un niveau donneur superficiel d'énergie d'activation de 0,34 eV et une mobilité des électrons de plusieurs centaines de  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  [Teukam03]. Cependant, ces propriétés ne sont pas stables en température et au-delà de  $600^\circ\text{C}$ , la conduction originale de type p réapparaît due à la dissociation des complexes B-H.



### III.4.2. L'azote

On retrouve aussi souvent des concentrations non négligeables d'azote dans les couches de diamant CVD liées à l'environnement de la synthèse. L'azote étant un donneur profond dans le diamant, il affecte les propriétés électroniques des films. Aussi, il compense les dopants par la formation de complexes.

### III.5. Propriétés électriques des films de diamant dopé

Nous présentons dans cette section les propriétés du diamant dopé au bore, le type n n'étant pas utilisable à ce jour pour les applications de l'électronique de puissance.

#### III.5.1. Activation des dopants

Pour des niveaux de dopage bien en dessous de  $[B] \leq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , l'énergie d'activation  $E_A$  du bore dans le diamant est de 0,37 eV à température ambiante.

Pour des dopages de bore au-delà de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_A$  diminue avec le dopage pour s'annuler à la transition métallique (transition de Mott). La transition métallique est généralement expliquée par le chevauchement de la bande d'impuretés (accepteurs) et de la bande de valence. D'un point de vue théorique, la transition métallique apparaît dans le diamant pour des concentrations de bore proches de  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [Williams70]. La variation de l'énergie d'activation  $E_A$  en fonction du dopage  $[B]$  peut être décrite par le modèle de Pearson et Bardeen [Pearson49]:

$$E_A = E_{A0} - \alpha (N_A - N_D)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Equation II.2}$$

avec  $E_{A0} = 0,37 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 4,1 \cdot 10^{-8} \text{ eVcm}$ ,  $N_A - N_D = [B]$  dopage effectif tenant compte de la compensation.

La figure II.12 présente l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du dopage de bore pour le diamant monocristallin et polycristallin d'après les données expérimentales [Werner96]<sup>1</sup>.

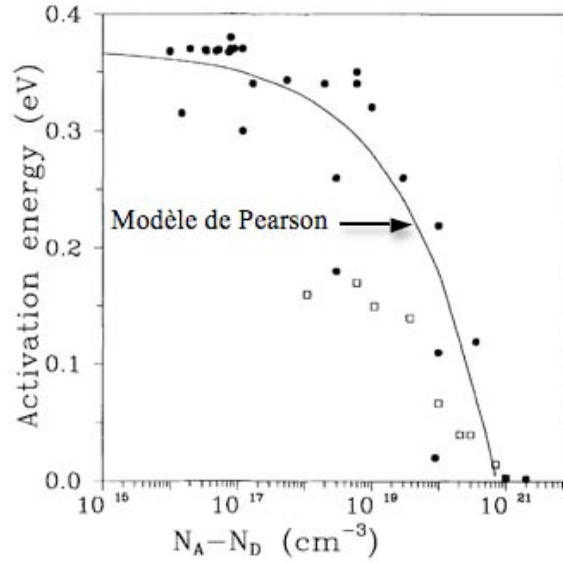


Figure II.12 : Variation de l'énergie d'activation en fonction du dopage [Werner96]<sup>†</sup>  
 (•) diamant monocristallin, (□) diamant polycristallin

### III.5.2. Densité de porteurs libres

D'après l'équation de neutralité, l'évolution de la concentration des trous libres dans un semi-conducteur dopé p, non dégénéré et partiellement compensé, peut être exprimée par [Look89, Volpe09] :

$$p = \frac{1}{2}(\phi_A + N_D) \left\{ \left[ 1 + \frac{4\phi_A(N_A - N_D)}{(\phi_A + N_D)^2} \right]^{1/2} - 1 \right\} \quad \text{Equation II.3}$$

avec

$$\phi_A = 2 \left( \frac{g_1}{g_0} \right) \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad \text{Equation II.4}$$

$g_1/g_0 = 1/4$  facteur de dégénérescence du bore.

$m^* = 0,908m_0$  [Volpe09] masse effective moyenne des trous où  $m_0$  est la masse de l'électron au repos.

Du fait de l'énergie d'activation des accepteurs élevée dans le diamant à faible dopage, il y a très peu de dopants ionisés à température ambiante (seulement près de 0,2%) [Thonke03]. Ce qui rend le diamant très peu conducteur à température ambiante pour des dopages modérés.

Des équation II.3 et équation II.4, l'effet de la température sur la concentration peut être exprimé par :

$$p \approx AT^{3/2} \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad \text{Equation II.5}$$



avec A une constante.

La figure II.13 présente l'évolution de la concentration des trous dans le diamant de type p en fonction de la température pour différents dopages d'après [Nebel03].

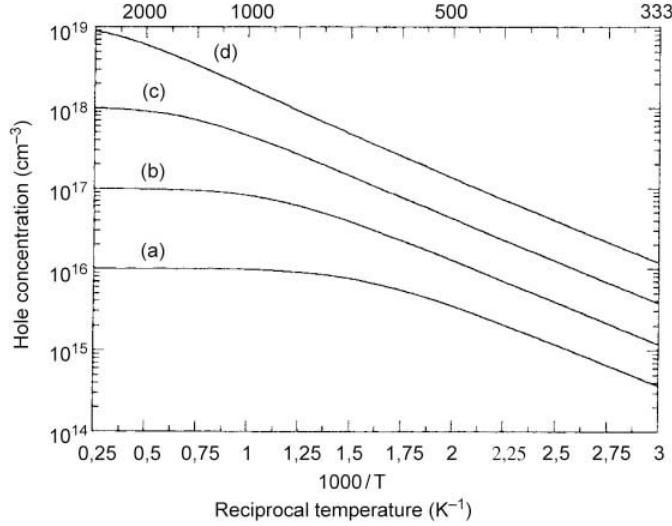


Figure II.13: Concentration  $p$  des trous en fonction de la température pour le diamant monocristallin non compensé [Nebel03]

(a)  $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , (b)  $N_A = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , (c)  $N_A = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , (d)  $N_A = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

### III.5.3. Mobilité

La mobilité maximale des trous ( $\mu_{\max}$ ) dans le diamant monocristallin faiblement dopé est d'environ  $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  à température ambiante [Mortet08]. Toutefois, cette limite est très disparate dans la littérature selon la méthode de mesure. Comme dans tous les semi-conducteurs, la mobilité des porteurs diminue avec une augmentation du dopage et de la température. L'évolution de la mobilité  $\mu$  des trous dans le diamant monocristallin peut être modélisée sur une large gamme de dopage ( $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) et de température (300K à 500K) par l'équation suivante [Volpe09]:

$$\mu(T, N_{\text{imp}}) = \mu(300, N_{\text{imp}}) \left( \frac{T}{300} \right)^{-\beta(N_{\text{imp}})} \quad \text{Equation II.6}$$

Où

$N_{\text{imp}} = N_A - N_D$  concentration des impuretés dopants.

$\mu(300, N_{\text{imp}})$  et  $\beta(N_{\text{imp}})$  sont des paramètres devant être évalués séparément en fonction des données expérimentales du dopage.

La figure II.14 présente la comparaison des données expérimentales de la mobilité Hall relevées dans la littérature et les résultats des simulations (Equation II.6).

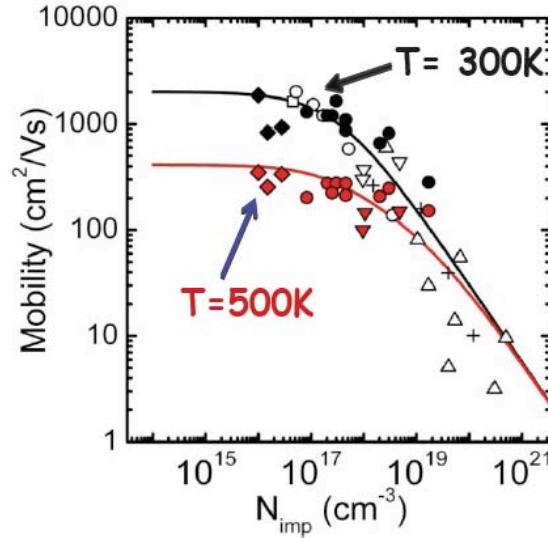


Figure II.14 : Mobilité des trous en fonction du dopage dans le diamant monocristallin à 300K et à 500K [Volpe09]

#### III.5.4. Conductivité électrique

Théoriquement, la conductivité d'un semi-conducteur de type  $p$  est liée à la concentration  $p$  et à la mobilité  $\mu$  des trous libres, tous deux dépendantes de la température et du dopage, par l'équation:

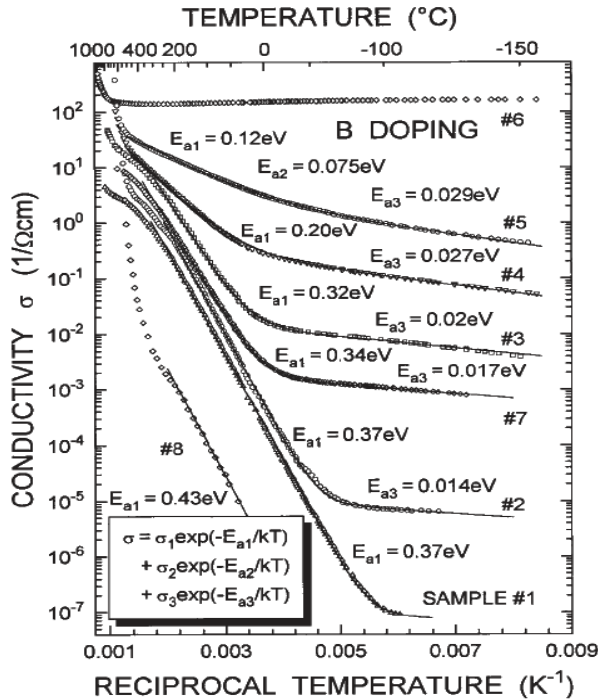
$$\sigma = qp([B], T)\mu([B], T) \quad \text{Equation II.7}$$

Cependant, la compensation partielle des films peut influencer considérablement la conductivité électrique. La conductivité électrique dans les films de diamant monocristallin est décrite expérimentalement par une équation somme de trois termes d'Arrhenius par Thonke [Thonke03]:

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(\frac{-E_{a1}}{kT}\right) + \sigma_2 \exp\left(\frac{-E_{a2}}{kT}\right) + \sigma_3 \exp\left(\frac{-E_{a3}}{kT}\right) \quad \text{Equation II.8}$$

- Le 1<sup>er</sup> terme contenant  $E_{a1}$  décrit la conduction de bande de valence conventionnelle exprimée par l' **Equation II.7** avec  $E_{a1} = 0,37$  eV pour  $N_A - N_D = [B] \leq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .
- Le 2<sup>ème</sup> terme contenant  $E_{a2}$  est la contribution de la conduction dans la bande des impuretés pouvant apparaître dans les films uniquement pour des dopages proches de la transition métallique. Elle peut être dominante dans la gamme de RT à 100°C [Borst96].
- Le 3<sup>ème</sup> terme contenant  $E_{a3}$  correspond à la conduction par hopping des trous libres des sites accepteurs occupés vers les sites accepteurs non occupés dans les films partiellement compensés à basse température. Elle peut être importante dans le diamant à température ambiante pour des dopages  $N_A - N_D = [B] > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  où le niveau de compensation à l'azote est typiquement de l'ordre de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [Borst96]. L'énergie d'activation  $E_{a3}$  est fonction du niveau de compensation.

La Figure II.14 présente la conductivité électrique expérimentale du diamant monocristallin en fonction de la température pour différents niveaux de dopage d'après [Borst96]. Les courbes ont été ajustées à partir de l'équation II.8 afin de déterminer les énergies d'activation  $E_{a1}$ ,  $E_{a2}$  et  $E_{a3}$  correspondants aux différents phénomènes de conduction.



Dopage [B] des films déterminé par SIMS

- #1:  $[B] = 7 - 15 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
- #2:  $[B] = \text{-----}$
- #3:  $[B] = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
- #4:  $[B] = 4 - 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
- #5:  $[B] = 1,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
- #6:  $[B] = 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
- #7:  $[B] = 3 - 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
- #8:  $[B] = \text{-----}$

Figure II.14 : Conductivité électrique du diamant monocristallin en fonction de la température pour différents dopages de bore [Borst96].

## IV. TECHNOLOGIES DE REALISATION DE COMPOSANTS DE PUISSANCE

### IV.1. Gravure

L'inertie chimique extrême du diamant le rend pratiquement imperméable aux solutions standards de gravure humide. Il est donc indispensable d'envisager sa gravure par voie sèche au moyen d'un plasma ou faisceau d'ions. À ce jour, diverses techniques de gravure sèche sont expérimentées sur le diamant. Elles comprennent en général, la gravure RIE (Reactive Ion Etching) [Ding00, Oterbach02, Enlund05, Yamada07, Uetsuka08] et la gravure IBE (Ion Beam Etching) [Yang99, Leech02] utilisant communément l'oxygène comme espèces actives. L'attaque de l'oxygène sur diamant se fait par conversion du carbone solide (C) en gaz CO<sub>2</sub> et CO par oxydation dans la décharge oxygène. La technique RIE, la plus utilisée, est réalisée dans les sources plasma de forte densité ECR (Electron Cyclotron Resonance) et ICP (Inductively Coupled Plasma) qui offrent l'avantage certain de produire de grandes vitesses de gravure. Ainsi, la gamme des vitesses de gravure du diamant est passée de 10-60 nm/min pour la gravure RIE standard à près de 200 nm/min pour la gravure ICP [Karlsson01] et ECR [Pearton92].

Une autre méthode pour améliorer la vitesse de gravure du diamant est l'ajout d'argon Ar, en proportion contrôlée, à l'oxygène O<sub>2</sub>. Cette méthode combine les deux mécanismes de gravure chimique liée à l'oxygène et physique grâce aux ions argon [Li07]. Ainsi, Hwang *et al.* atteignent une vitesse de gravure de 40 µm/h dans un plasma Argon/Oxygène avec un rapport O<sub>2</sub>/Ar de 0,33 [Hwang04]. Une étude effectuée par Enlund *et al.* avec un rapport O<sub>2</sub>/Ar de 0,88 donne une vitesse de gravure de 13,8 µm/h [Enlund05]. Une vitesse de gravure similaire de l'ordre de 11,3 µm/h a été aussi publiée récemment par Than *et al.* utilisant un rapport O<sub>2</sub>/Ar de 3,33 [Tran10]. L'aluminium communément utilisé comme masque de gravure montre une bonne sélectivité de l'ordre de 50. Cependant, la pulvérisation de l'aluminium due à la composante physique de la gravure conduit à la formation de micro-colonnes qui dégradent l'état de surface des zones gravées (Fig.II.15a).

Pour obtenir à la fois une grande vitesse de gravure, une bonne sélectivité et un bon état de surface des zones gravées, des travaux sont aussi orientés vers l'usage des masques oxydes ou nitrures tel le SiO<sub>2</sub> et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et l'addition à l'oxygène, de gaz fluorés CF<sub>4</sub> ou SF<sub>6</sub> connus dans le cas du silicium pour former des dépôts de produits non volatils sur les flancs des motifs pendant la gravure. Le SF<sub>6</sub> et le CF<sub>4</sub> étant des gaz de gravure des oxydes et des nitrures, les particules de masque redéposées dans les zones gravées sont rapidement éliminées, mais la sélectivité est diminuée. Dans le cas de l'aluminium, la réaction du fluor avec les particules métalliques produit le fluorure d'aluminium (AlF<sub>3</sub>) un composé non

volatil. Le redépôt de ce produit non volatil en film mince sur les zones gravées peut limiter la vitesse de gravure [Dorsch95]. Par ailleurs, l'addition de  $\text{CF}_4$  à l'oxygène favorise l'augmentation de la densité d'oxygène atomique dans le plasma [Egitto85]. Ainsi, une amélioration de la vitesse de gravure de  $2,5 \mu\text{m/h}$  à  $9,5 \mu\text{m/h}$  est obtenue par Ando *et al.* après l'ajout d'une faible proportion de  $\text{CF}_4$  dans l'oxygène [Ando02]. Il note aussi une nette amélioration de la rugosité de surface  $R_{\text{ms}}$  qui passe de  $5,34 \text{ nm}$  à  $< 0,4 \text{ nm}$  après gravure. Une autre étude présentée par Uetsuka *et al.* sur la gravure plasma  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  du diamant montre une vitesse de gravure de  $18,8 \mu\text{m/h}$  [Uetsuka08]. Cependant, pour les masques Al et  $\text{SiO}_2$  expérimentés, la sélectivité obtenue est relativement faible (12).

La figure II.15 présente l'amélioration de l'état de surface d'une gravure par ajout de  $\text{SF}_6$  au gaz de gravure.

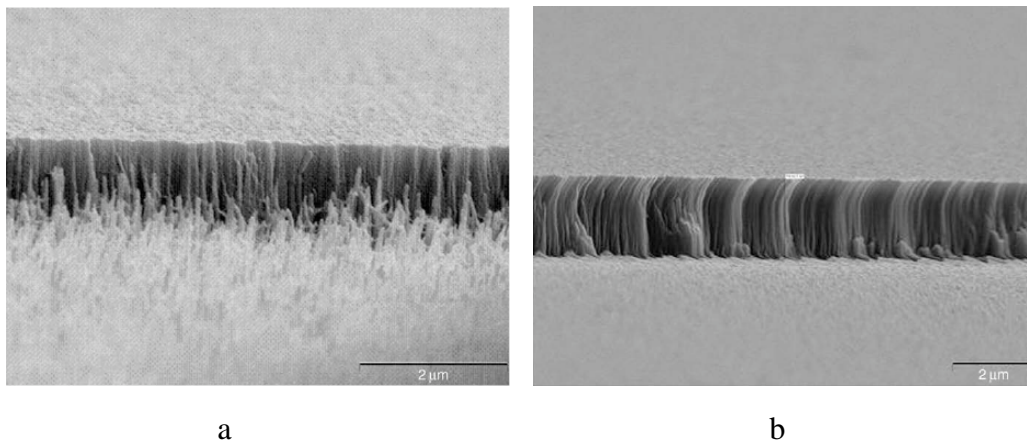


Fig.II.15: État de surface d'une gravure RIE  $\text{Ar}/\text{O}_2$  (a) sans ajout  $\text{SF}_6$  (b) avec ajout  $\text{SF}_6$  [Tran10]

## IV.2. Contacts

### IV.2.1. Contacts ohmiques

La réalisation de contact ohmique est bien maîtrisée sur le diamant de type p fortement dopé au bore par dépôt de  $\text{Ti}/\text{Pt}/\text{Au}$  [Chen05], de  $\text{Si}/\text{Al}$  [Werner96]<sup>2</sup> ou de  $\text{Mo}$  [Hewett94] avec une faible résistance spécifique de contact proche de  $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$  compatible avec les exigences de l'électronique de puissance. Dans ces technologies de contact, le Titane Ti, le Silicium Si et le Molybdène Mo forment un carbure avec le diamant par suite de recuit autour de  $500^\circ\text{C}$ . Le carbure formé a pour rôle d'abaisser la barrière de potentiel et d'améliorer la tenue mécanique du contact.

Cependant, il existe très peu de travaux sur la formation de contact ohmique sur le diamant de type n du fait de la grande difficulté de la synthèse de celui-ci. Les premiers essais sur l'étude de contacts Aluminium, Titane et Gallium sur le diamant dopé au phosphore à

$5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  conduisent à des résistivités de contact très élevées de l'ordre de  $4,2.10^3 \Omega.\text{cm}^2$ ,  $3,8.10^3 \Omega.\text{cm}^2$  et  $4,6.10^6 \Omega.\text{cm}^2$  respectivement [Teraji00]. Cette étude montre que l'aluminium choisit pour son travail de sortie faible, le titane pour la formation de carbure et la création de défauts électriquement actifs par implantation ionique du contact gallium n'ont pas l'effet escompté sur la résistivité de contact.

#### IV.2.2. Contacts Schottky

Il existe de nombreux travaux sur les contacts redresseurs métal/ diamant. Mais, ces études butent sur la difficulté de trouver une métallisation qui présente à la fois une grande hauteur de barrière, une bonne adhérence et une interface thermiquement stable avec le diamant. En effet, à cause de son gap élevé ( $E_g \sim 5,45 \text{ eV}$ ), il existe très peu de métaux capables de former une barrière de potentiel suffisante avec le diamant en accord avec les exigences d'un contact Schottky. De plus, la plupart des métaux couramment utilisés en électronique manifestent soit une très pauvre adhérence soit une réactivité chimique élevée avec le diamant à haute température.

Diverses métallisations sont aujourd'hui expérimentées sur le diamant avec des propriétés de redressement intéressantes à température ambiante, mais la barrière de potentiel Schottky n'excède pas les 2 eV. Le tableau II.1 résume quelques contacts étudiés dans la littérature avec les valeurs de la barrière de potentiel obtenues.

Parmi ces technologies de contact, le Molybdène (Mo), le Ruthénium (Ru) et le silicium amorphe dopé au bore à la transition métallique (Si-p+) présentent une grande potentialité pour les applications haute température (entre 500°C et 800°C).

Auteurs	Nature du diamant	Métal Schottky	Barrière $\Phi_B$ (eV)
Vescan95	Type p oxygéné, $[B] = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	Au	> 1,5
Vescan97	Type p oxygéné, $[B] < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	Si-p+ amorphe	1,9
Takeuchi02	Type p oxygéné, $[B] = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	Al	1,2
	Type intrinsèque hydrogéné	Al	1,6
Chen03	Type p oxygéné, $[B] = 6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$	Ni	1,46
Butler03	Type p oxygéné, $[B] < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	Cr	1,05
Craciun04	Type p oxygéné,	Ti/Ag	1,7
Umezawa06	Type p oxygéné, $[B] = 8.10^{16} \text{ cm}^{-3}$	Pt/Au	1,39
Umezawa09	Type p oxygéné, $[B] < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	Al	1.75
		Mo	1.92
		Pt	2.62
Kumaresan09	Type p oxygéné	Mo	2,1
Ikeda09 <sup>1</sup>	Type p oxygéné, $[B] = 5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$	Ru	1.16

Tableau II.1 : Quelques métaux et barrière Schottky expérimentale.

### IV.3. Passivation et protection périphérique

L'étape de la passivation permet au composant de fonctionner sans être trop perturbé par l'environnement qui l'entoure et de mieux tenir la tension à ses bornes. Quant à l'étape de terminaison ou encore de protection périphérique, celle-ci assure au composant une meilleure tenue en tension. Elle est une technologie primordiale pour maximiser la performance des composants haute tension. Plusieurs méthodes de protection périphérique sont utilisées pour les composants Si et SiC, en particulier, la technique de plaque de champ, d'anneau de garde et d'extension de terminaison de jonction JTE.

Parmi ces méthodes, la plaque de champ est une technique potentielle pour les composants diamant. Ses avantages par rapport aux autres méthodes sur le diamant sont sa réalisation simple et la passivation du composant. Au niveau de cette technique, l'enjeu est de trouver un oxyde de champ à forte permittivité diélectrique (high- $k$ ) dont la qualité du dépôt est maîtrisé sur des épaisseurs élevées. Dans ce contexte, l'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  ( $k = 3,9$ ) et l'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $k = 8,7$ ) sont les plus étudiés. Ainsi, Brezeanu et al. [Brezeanu05] simulent et fabriquent 3 types de structure utilisant le  $\text{SiO}_2$  comme oxyde : une rampe d'oxyde, une plaque de champ et une plaque de champ avec 3 marches. La structure la plus efficace est celle de la rampe d'oxyde. Toutefois, il est difficile de contrôler précisément l'angle de la rampe à cause du procédé mis en place pour la fabriquer. Aussi, Ikeda et al. [Ikeda08] utilisent une rampe d'oxyde mais privilégient l'étude de différents oxydes. Ainsi, sont comparés  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il ressort de cette étude que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est plus performant et permet une meilleure tenue en tension pour les mêmes paramètres de la rampe d'oxyde, ce qui est principalement dû à la différence entre les deux permittivités relatives de ces deux matériaux (figure II.16). Dans une autre étude [Ikeda09]<sup>2</sup>, un essai expérimental sur des diodes Schottky à partir d'une plaque de champ utilisant l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  comme oxyde permet une nette amélioration de la caractéristique inverse du dispositif protégé (figure II.17).

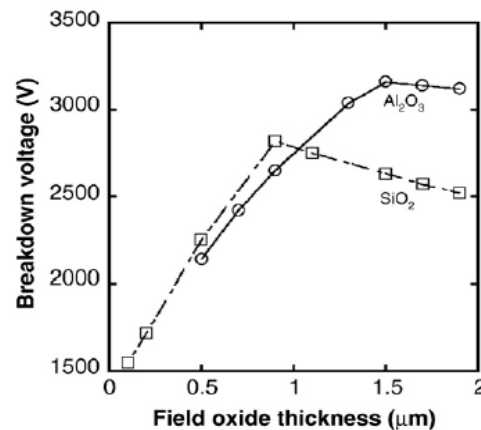


Figure II.16: Tenue en tension en fonction de l'oxyde de champ



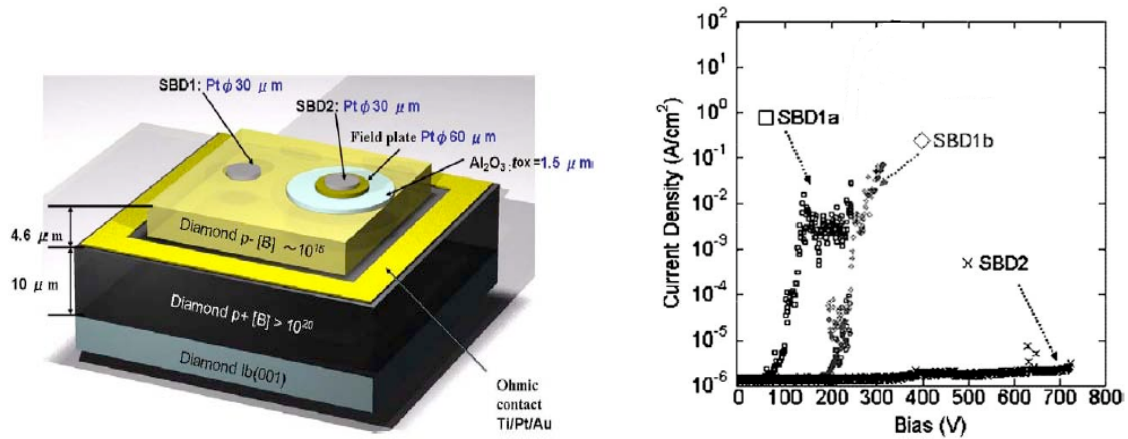


Figure II.17: Schéma d'une diode Schottky avec une plaque de champ utilisant l' $Al_2O_3$  et les caractéristiques  $I(V)$  inverses des diodes

## V. LES PREMIERS COMPOSANTS DE PUISSANCE EN DIAMANT

Des dispositifs démonstrateurs à base de diamant avec des propriétés intéressantes ont été réalisés au cours des dernières années. Dans le domaine de l'électronique de puissance, du fait de la grande difficulté à synthétiser du diamant de type n performant, ces réalisations se concentrent essentiellement autour des composants unipolaires de type diode Schottky et transistor FET à partir du diamant de type p. Néanmoins, quelques études sur les diodes bipolaires commencent à faire leur apparition.

### V.1. Diodes Schottky

La diode Schottky constitue le dispositif le plus étudié à ce jour. La caractérisation électrique de sa structure relativement simple permet d'évaluer, à la fois, la qualité électronique du matériau étudié (dopage, défauts) et les performances des métallisations de contact. Les performances de ces structures en inverse sont étroitement liées à la maîtrise des dislocations et des cristallites non-épitaxiales lors de la synthèse du matériau. La plupart des prototypes présentés dans la littérature manifestent des courants inverses élevés conduisant à un claquage prématuré du dispositif. Néanmoins, des tensions inverses de 6,5 kV [Butler03], de 4 kV [Twichen04] et de 7,5 kV [Volpe10] ont été déjà réalisées sur des dispositifs planar. Mais, pour les démonstrateurs les plus finalisés l'état de l'art de la tenue en tension est autour de 1,6 kV pour une densité de courant direct de  $60 A/cm^2$  [Kumaresan09] et le champ électrique maximum correspondant au claquage de ces dispositifs n'excèdent pas aujourd'hui les 4 MV/cm. Ce qui est bien en dessous du champ critique théorique du diamant 10 MV/cm.



Les figures II.18 présentent la structure de la diode Schottky étudiée par *Kumaresan et al* et la figure II.19, les caractéristiques  $I(V)$  correspondantes. Une résistance à l'état passant  $R_{on}S$  de  $0.1 \Omega \text{ cm}^2$  est indiquée.

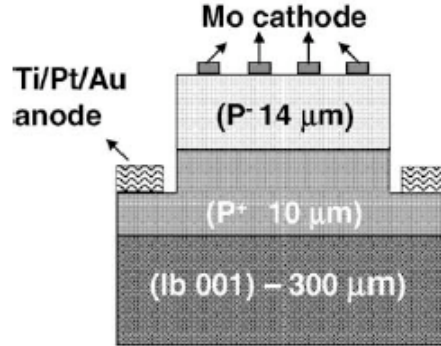


Figure II.18: Schéma d'une diode Schottky pseudo-verticale Mo/diamant p [Kumaresan09].

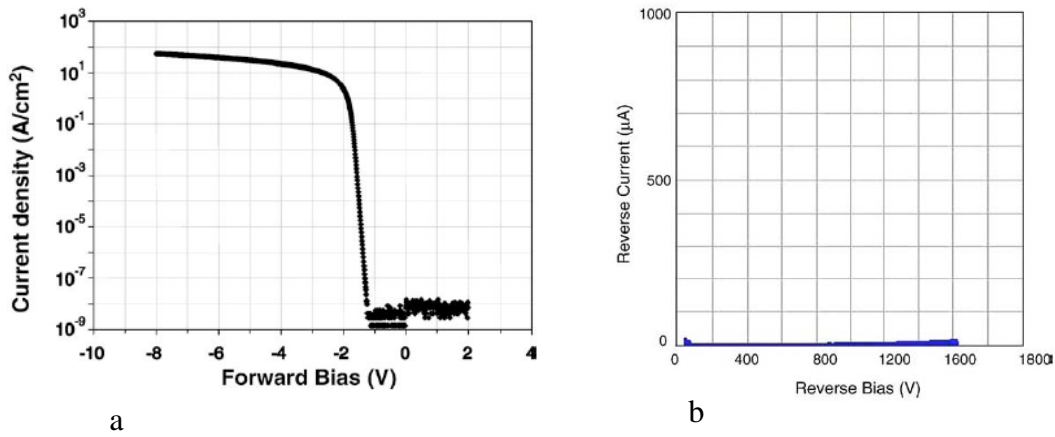


Figure II.19: Caractéristiques  $I(V)$  de la diode (a) en direct et (b) en inverse.

Un autre démonstrateur, en structure verticale, présenté par *Imura et al* délivre un courant direct de  $10 \text{ A/cm}^2$  avec une résistance  $R_{on}S$  de  $0.28 \Omega \text{ cm}^2$  [Imura08]. Aucune information n'est donnée la tenue en tension du dispositif. La figure II.20 présente le dispositif réalisé et la caractéristique  $I(V)$  des diodes.

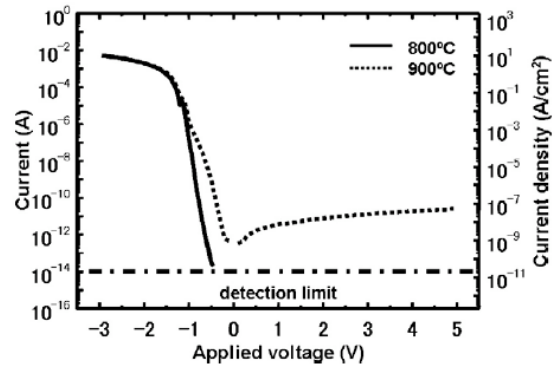
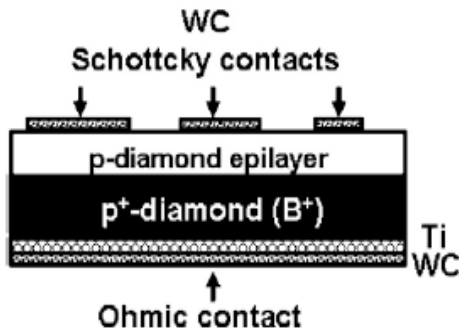


Figure II.20: Schéma d'une diode Schottky verticale Wc/diamant p et les caractéristiques  $I(V)$  [Imura08].

## V.2. Transistors FETs

Dans cette catégorie de dispositifs, les transistors MESFET et MISFET ont montré des performances intéressantes. Les performances de ces structures, destinées uniquement aux applications RF, sont étroitement liées à la mobilité des porteurs dans un canal très fin à haute conductivité électrique entre la source et le drain. La réalisation de ce composant à canal fin (quelques nm) sur le diamant repose aujourd'hui sur les deux techniques de l'utilisation de films de diamant hydrogénés ou "delta-dopés" au bore.

### Composant FET sur diamant hydrogéné

La conductivité de type  $p$  des surfaces de diamant hydrogénées est mise à profit pour la création du canal. Un prototype MESFET basé sur ce principe présenté par Ueda *et al* avec une longueur et une largeur de grille de  $L_G = 0,1 \mu\text{m}$  et  $W_G = 50 \mu\text{m}$ , respectivement, permet d'atteindre une fréquence de coupure de 120 GHz [Ueda06]. Un autre dispositif sur ce type de surface de diamant avec une densité de trous de  $5.10^{12} \text{ cm}^{-2}$  sur une profondeur d'environ 10 nm et une mobilité des trous  $\mu_p$  proche de  $150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  à RT montre aussi une densité de puissance de sortie maximum ( $P_{\text{out}}$ ) de 1,26 W/mm à 1 GHz [Kasu06]. La figure II.21 présente le schéma du MESFET et les caractéristiques  $I_{\text{DS}}(V_{\text{DS}})$  correspondantes.

Ces performances sont intéressantes pour les amplificateurs de puissance utilisés dans les systèmes de communication sans fil. Cependant, le problème de ces composants reste la stabilité des couches d'hydrogène dont les propriétés se dégradent en température ou après plusieurs cycles de fonctionnement à température ambiante.

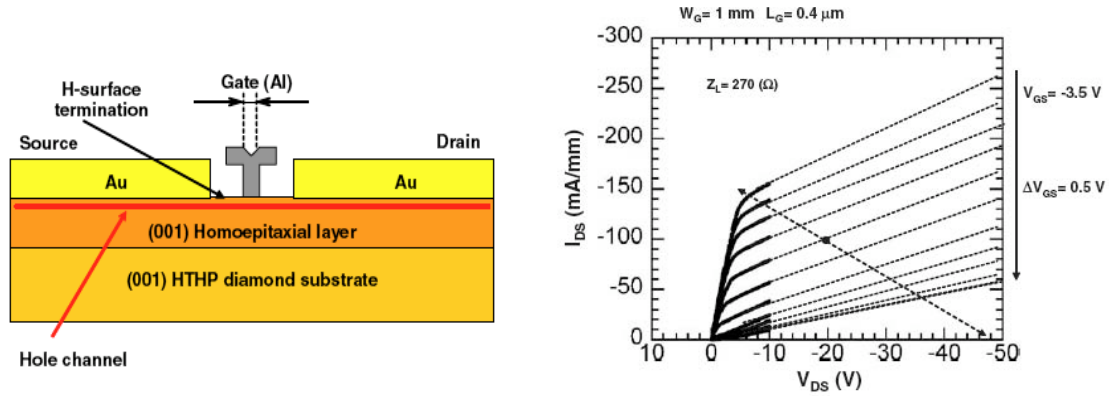


Figure II.21: Schéma d'un transistor MESFET et les caractéristiques  $I_{DS}$  ( $V_{DS}$ ) pour différents  $V_{GS}$  avec  $L_G = 0,4$   $\mu$ m et  $W_G = 1$  mm [Kasu06]

### Composant FET sur diamant "delta-dopé" au bore

Cette approche est développée pour la première fois par l'université de Ulm (Allemagne). La figure II.22 présente le composant MISFET et les caractéristiques  $I_D$  ( $V_D$ ) obtenues [Aleksov99]. L'épaisseur de la couche delta-dopée est d'environ 100 nm. La densité et la mobilité des trous obtenues à température ambiante sont suffisantes pour produire de bonnes caractéristiques.

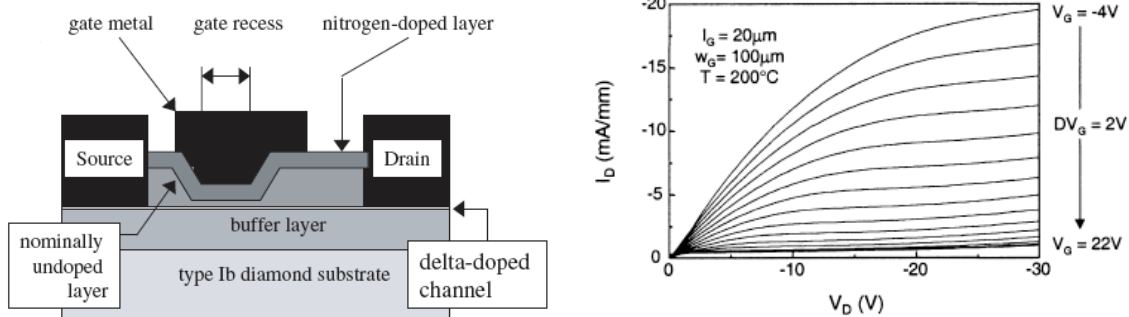


Figure II.22: Schéma d'un transistor MISFET et les caractéristiques  $I_D$  ( $V_D$ ) pour  $L_G = 20$   $\mu$ m et  $W_G = 100$   $\mu$ m à  $200^\circ$ C [Aleksov03]

Les performances actuelles de ces composants sont bien en dessous des prédictions théoriques car toutes les difficultés technologiques de la réalisation de la couche delta-dopée (qui doit être très fine) ne sont pas encore levées.

## V.3. Diodes pn et pin

Il existe très peu de travaux sur les jonctions pn dû aux difficultés du dopage de type n du diamant évoqués précédemment. Parmi les plus récents, on peut retenir les études de Tavares *et al* sur la diode pn [Tavares05] et de Makino *et al* sur la diode pin [Makino07]. La figure II.23a montre la structure de la diode pn sur substrat Ib (111) et la caractéristique  $I$  ( $V$ )

correspondante présentées par *Tavares et al.* Un facteur de redressement de  $2.10^{10}$  à  $\pm 25$  V est mis en évidence, mais le dispositif présente une résistance série très élevée ( $R_s \sim 4 \text{ k}\Omega$ ). Les diodes pn ont peu d'intérêt pour l'électronique de puissance, mais leur étude constitue une étape importante dans la réalisation des diodes pin adaptées à ce domaine. La figure II.23b présente les performances de la diode pin sur substrat Ib (001) présentée par *Makino et al.*

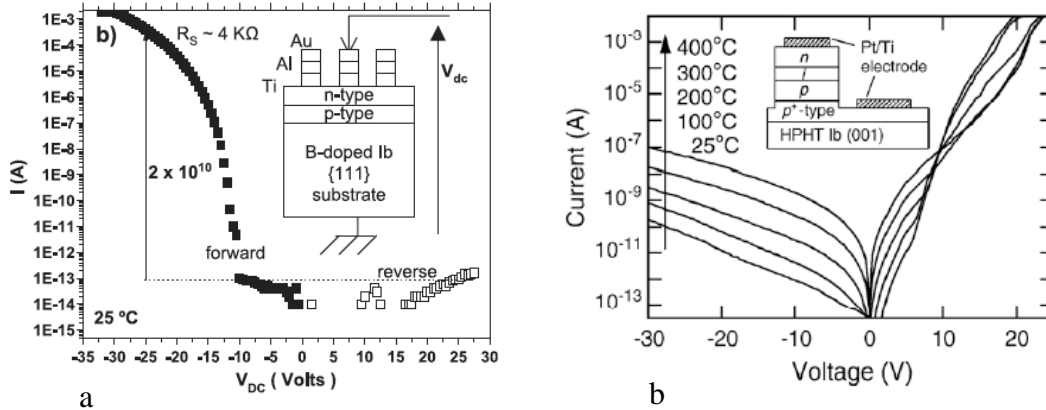


Figure II.23: a) Schéma d'une diode pn en diamant et la caractéristique  $I$  (V) [Tavares05]  
b) Schéma d'une diode pin en diamant et les caractéristiques  $I$  (V) [Makino07]

Le dispositif présente un facteur de redressement de  $10^8$  à  $\pm 25$  V à température ambiante et garde un caractère redresseur jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ . Aucune indication n'est donnée sur la tenue en tension du dispositif.

Ces dispositifs présentent une tension seuil  $V_{th} \sim 10$  V très élevée. Cela représente une perte d'énergie considérable pour les applications standards en électronique. Ces résultats montrent que plus le gap est important plus la tension seuil du dispositif pn est élevée.

## VI. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons rappelé l'état de l'art de la technologie diamant.

Concernant, les verrous scientifiques de la synthèse et du dopage du diamant, nous avons vu que les procédés de dépôt en phase vapeur (CVD) permettent d'élaborer les films de diamant monocristallin de meilleure qualité pour les applications de l'électronique de puissance.

Cependant, la grande difficulté, d'une part, à maîtriser les défauts (dislocations, cristallites non épitaxiales, îlots de forme pyramidale,...) pendant la synthèse CVD du diamant et, d'autre part, à trouver un dopant de type n du diamant convenable aux applications électroniques à température ambiante, constitue le point critique de son utilisation en tant que matériau électronique. Mais, les efforts effectués aujourd'hui dans ce domaine permettent l'étude des briques technologiques (gravure, contacts électriques, passivation,...) nécessaires à la réalisation des futurs composants de puissance à base du diamant. Sur ce point, nous avons présenté les faits marquants de la littérature qui ont permis la réalisation de démonstrateurs mettant en évidence la potentialité du diamant en électronique de puissance.

## **Bibliographie du chapitre II**

- [**Achard10**] J. Achard, F. Silva, R. Issaoui, O. Brinza, A. Tallaire, H. Schneider, K. Isoird, S. Koné, A. Gicquel “Thick boron doped diamond single crystals for high power electronics” *Diamond and Related Materials Volume 20, Issue 2, February 2011, Pages 145-152*
- [**Aleksov99**] A. Aleksov , A. Vescan , M. Kunze “Diamond junction FETs based on d-doped channels” *Diamond and Related Materials 8 (1999) 941–945*
- [**Aleksov03**] A. Aleksov, M. Kubovic, N. Kaeb, U. Spitzberg, A. Bergmaier, G. Dollinger, Th. Bauer, M. Schreck, B. Stritzker and E. Kohn “Diamond field effect transistors—concepts and challenges” *Diamond and Related Materials Volume 12, Issues 3-7, March-July 2003, Pages 391-398*
- [**Ando02**] Y. Ando, Y. Nishibayashi, K. Kobashi, T. Hirao, K. Oura, “Smooth and high-rate reactive ion etching of diamond” *Diamond and Related Materials, Volume 11, Issues 3-6, March-June 2002, Pages 824-827*
- [**Angus94**] J. Angus “Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology” *Edition K Spear and J Dismukes 1994 (New York: Wiley) pp 21–39*
- [**Anthony90**] T. R. Anthony, “Metastable synthesis of diamond” *Vacuum Volume 41, Issues 4-6, 1990, Pages 1356-1359*
- [**Badzian88**] A. R. Badzian, T. Badzian, R. Roy, R. Messier, K. E. Spear, *Materials Research Bulletin 23 (1988) 531*.
- [**Baranauskas01**] Vitor Baranauskas\_, Helder J. Ceragioli, Alfredo C. Peterlevitz, Steven F. “Durrant Synthesis of diamond from ethanol highly diluted in neon\_hydrogen mixtures” *Diamond and Related Materials 10Ž2001.927\_930*
- [**Borst96**] Borst T H and Weis O “Boron-Doped Homoepitaxial Diamond Layers” *Phys. Status Solidi a 154 423 (1996)*
- [**Bovenkerk59**] H.P. Bovenkerk, F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf Jr. *Nature (UK) vol.184 (1959) p.1094-8*
- [**Brezeanu05**] M. Brezeanu, S. Rashid, J. E. Butler, N. Rupesinghe, F. Udrea, A. Garraway, L. Coulbeck, P. Taylor, G. A. J. Amaratunga, D. Twitchen, A. Tajani, and M. Dixon, “Highly efficient edge terminations for diamond schottky diodes,” *IEEE*, pp. 319–322, [2005].
- [**Butler93**] J. E. Butler, R. L. Woodin, “Philosophical Transactions of the Royal Society of London” *Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences 342 (1993) 209*.
- [**Butler03**] J. Butler, M W Geis, K E Krohn, J Lawless , S Deneault, “ Exceptionally high voltage Schottky diamond diodes and low boron doping”, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) S67–S71
- [**Chen03**] Y.G. Chen, M. Ogura, H. Okushi, N. Kobayashi “Characterization of capacitance–voltage features of Niydiamond Schottky diodes on oxidized boron-doped homoepitaxial diamond film” *Diamond and Related Materials 12 (2003) 1340–1345*

- [Chen05] Y. Chen, M. Ogura, S. Yamasaki, H. Okushi “Ohmic contacts on p-type homoepitaxial diamond and their thermal stability” *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 860–863
- [Cracium04] M. Cracium, Ch. Saby, P. Muret, A. Deneuville, “A 3.4 eV potential barrier height in Schottky diodes on boron-doped diamond thin films”, *Diamond Relat. Mater.* 13(2) (2004).
- [Cui98] J. B. Cui, J. Ristein, and L. Ley. “Electron Affinity of the Bare and Hydrogen Covered Single Crystal Diamond (111) Surface.” *Phys. Rev. Lett.* 81, 429–432 (1998)
- [Deneuville07] A. Deneuville, C. Baron, S. Ghodbane, C. Agnes, “Highly and heavily boron doped diamond films” *Diam. Relat. Mat.* 16 (2007) 915.
- [Ding00] : Ding G, Zhao X, Yu A, Yang C, Cai B, Yao X "Reactive Ion Etching of CVD diamond films for MEMS applications" *Proc SPIE* 2000 ; 4557 : 224-30.
- [Dorsch95]: O. Dorsch, M. Werner and E. Obermeier “Dry etching of undoped and boron doped polycrystalline diamond films” *Diamond and Related Materials, Volume 4, Issue 4, 15 April 1995, Pages 456-459*
- [Egitto85] F. D. Egitto, F. Emmi, R. S. Horwath, V. Vukanovic, “Plasma etching of organic materials. I. Polyimide in O<sub>2</sub>–CF<sub>4</sub>” *J. Vac. Sci. Technol. B* 3 (1985) 893
- [Enlund05] : Johannes Enlund , Jan Isberg , Mikael Karlsson , Fredrik Nikolaje , Jorgen Olsson , Daniel J. Twitchen "Anisotropic dry etching of boron doped single crystal CVD diamond" *Carbon* 43 (2005) 1839–1842
- [Field92] Field J E “The Properties of Natural and Synthetic Diamond” *Edition 1992 New York*
- [Gheeraert02] E. Gheeraert, N. Casanova, A. Tajani, A. Deneuville, E. Bustarret, J. A. Garrido, C. E. Nebel, M. Stutzmann, “Epitaxial growth of phosphorus doped diamond on {111} substrate” *Diam. Relat. Mat.* 11 (2002) 289.
- [Gracio10] J J Gracio, Q H Fan and J C Madaleno “Diamond growth by chemical vapour deposition” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 374017 (22pp)
- [Hayashi97] K.Hayashi, S.Y amanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi, K.Kajimura, “Investigation of the effect of hydrogen on electrical and optical properties in chemical vapor deposited on homoepitaxial diamond films” *J.Appl.Phys.*81 (1997) 744.
- [Hewett94] C. A. Hewett and M. J. Taylor “Specific contact resistance measurements of ohmic contacts to semiconducting diamond” *J. Appl. Phys.*, Vol. 77, No. 2, 15 January 1995
- [Hwang04] D.S. Hwang, T. Saito, N. Fujimori, “New etching process for device fabrication using diamond” *Diamond and Related Materials, Vol. 13, Issues 11-12, Nov-Dec 2004, P 2207-2210*
- [Imura08] M. Imura , Y. Koide, M.Y. Liao, J. Alvarez “Vertical-type Schottky-barrier photodiode using p-diamond epilayer grown on heavily boron-doped p+-diamond substrate ” *Diamond & Related Materials* 17 (2008) 1916–1921



- [Ikeda08] K. Ikeda, H. Umezawa, and S. Shikata, “Edge termination techniques for p-type diamond Schottky barrier diodes,” *Diamond and Related Materials*, vol. 17, no. 4-5, pp. 809–812, [2008].
- [Ikeda09]<sup>1</sup> K. Ikeda, H. Umezawa, K. Ramanujam, S. Shikata, “Thermally Stable Schottky Barrier Diode by Ru/Diamond”, *Applied Physics Express* 2 (2009) 011202
- [Ikeda09]<sup>2</sup> K. Ikeda, H. Umezawa, N. Tatsumi, K. Ramanujam, S. Shikata “Fabrication of a field plate structure for diamond Schottky barrier diodes” *Volume 18, Issues 2-3, February-March 2009, Pages 292-295*
- [Itho95] Masahiro Itoh, Hiroshi Kawarada “Fabrication and Characterization of Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor Utilizing Diamond Surface-Conductive Layer” *J. Appl. Phys.* 34 (1995) pp. 4677-4681
- [Kamo83] Kamo M, Sato Y, Matsumoto S and Setaka *J. Cryst. Growth* 62 642, 1983
- [Kanda94] H. Kanda, T. Sekine “in *Properties and Growth of Diamond*” Ed. G. Davies
- [Karlsson01] Karlsson M, Hjort K, Nikolajeff F. “Transfer of continuous-relief diffractive structures into diamond by use of inductively coupled plasma dry etching” *Opt. Lett* 2001;26(22):1752–4
- [Kasu06] M. Kasu, K. Ueda, H. Ye “High RF output power for H-terminated diamond FETs” *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 783–786
- [Kato05] H. Kato, W. Futako, S. Yamasaki, H. Okushi “Growth of phosphorus-doped diamond using tertiarybutylphosphine and trimethylphosphine as dopant gases” *Diamond and Related Materials Volume 14, Issues 3-7, March-July 2005, Pages 340-343*
- [Kimock93] F.M. Kimock and D.J. Knapp, *surf. Coat. Technol.*, 56, 273 (1993)
- [Kennedy76] C.S. Kennedy, G.C. Kennedy *J. Geophys. Res. (USA)* vol.81 (1976) p.2467-9
- [Kociniewski06] Kociniewski T, Baron J, Pinault M A, Jomard F, Lusson A, Ballutaud D, Gorochoy O, Chevallier J and Uzan C “n-type CVD diamond doped with phosphorus using the MOCVD technology for dopant incorporation” *Phys. Status Solidi* 203 3136
- [Koizumi97]: S. Koizumi, M. Kano “Growth and characterization of phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films” *Applied Phys. Letters*.71 (8) (1997) 1065.
- [Kraft07] Alexander Kraft “Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material” *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007) 355 – 385
- [Krutko00] Krutko O, Kosel P, Wu R L C, Fries-Carr S J, Heidger S, Weimer J “P-type polycrystalline diamond layers by rapid thermal diffusion of boron” *Appl. Phys. Lett.* 76 849 2000.
- [Kumaresan09] R. Kumaresan, H. Umezawa, N. Tatsumi, K. Ikeda, S. Shikata, “Device processing, fabrication and analysis of diamond pseudo-vertical Schottky barrier diodes with low leak current and high blocking voltage”, *Diamond and Related Materials*, 18(2009) pp. 299-302.



[Leech02] Leech PW, Reeves GK, Holland AS, Shanks F. "Ion beam etching of CVD diamond film in Ar, Ar/O<sub>2</sub> and Ar/CF<sub>4</sub> gas mixtures". *Diam and Relat. Mat.* 2002;11:833–6.

[Li07] C.Y. Li, A. Hatta "Function of aluminum coating on fabrication of nanowhiskers by radio frequency plasma etching" *Diamond and Related Materials, Volume 15, Issues 4-8, April-August 2006, Pages 1122-1125*

[Locher95] Locher R, Wagner J, Fuchs F, Maier M, Gonon P, Koid. P "Optical and electrical characterization of boron-doped diamond films" *Diam. Relat. Mater.* 4 678 1995

[Look89] D. C. Look, "Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices" *Ed. Wiley, New York, 1989*

[Makino07] T. Makino, Norio Tokuda "Electrical and light-emitting properties of (001)-oriented homoepitaxial diamond p–i–n junction" *Diamond & Related Materials* 16 (2007) 1025–1028

[Martineau04] P. M. Martineau, S. C. Lawson, A. J. Taylor, S. J. Quinn, D. J. F. Evans, and M. J. Crowder, "Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD)", *Gems & Gemology*, vol. 40, pp. 2-25, (2004)

[Matsumoto82] Matsumoto S, Sato Y, Kamo M and Setaka "Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane" *Japan. J. Appl. Phys.* 21 pp. L183-L185, 1982

[Matsui83] Matsui Y, Matsumoto S and Setaka *J. Mater. Sci. Lett.* 2 532, 1983

[Mckenzie96] D. R. McKenzie, "Tetrahedral bonding in amorphous carbon" *Rep. Prog. Phys.* 59, 1611 (1996)

[Mortet08] V. Mortet, M. Daenen, T. Teraji "Characterization of boron doped diamond epilayers grown in a NIRIM type reactor" *Diamond & Related Materials* 17 (2008) 1330–1334

[Nebel03] C. Nebel, J. Ristein "Thin-Film Diamond I" *Elsivier Academic in press vol. 73, 2003, Pge 213*

[Nebel08] Satoshi Koizumi, Christoph Nebel, Milos Nesladek "physics and applications of CVD diamaond" *Ed Wiley 2008*

[Neuville97] S. Neuville and A. Matthews, *MRS Bull.*, 22, 22 (1997)

[Oterbach02] : Otterbach R, Hilleringmann U. "Reactive ion etching of CVD-diamond for piezoresistive pressure sensors" *Diam Rel Mater* 2002;11:841–4.

[Pearton92] Pearton SJ, Katz A, Ren F, Lothian JR. "ECR plasma etching of chemically vapour deposited diamond thin films" *Electron Lett* 1992;28(9):822–4.

[Person49] Pearson G L, Bardeen "Electrical Properties of Pure Silicon and Silicon Alloys Containing Boron and Phosphorus" *Phys. Rev.* 75, 865–883 (1949)

[Prawer95]: S. Prawer, R. Kalish "Ion beam induced transformation of diamond" *Physical Review-B, vol. 51, N°22, 15711 1995.*

[Saguy03] C. Saguy, C. Cytermann, B. Fizgeer, V. Richter, Y. A. Vigal, N. Moriya, R.

Kalish, B. Mathieu, A. Deneuve "Diffusion of hydrogen in undoped, p-type and n-type doped diamonds" *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 623–631

[Sharda01] T. Sharda , M.M. Rahaman, Y. Nukaya, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno "Structural and optical properties of diamond and nano-diamond films grown by microwave plasma chemical vapor deposition" *Diamond and Related Materials* 10Z2001.561\_567

[Suzuki04] M. Suzuki, S. Koizumi, M. Katagiri, H. Yoshida, N. Sakuma, T. Ono, T. Sakai, "Electrical characterization of phosphorus-doped n-type homoepitaxial diamond layers" *Diam. Relat. Mat.* 13 (2004) 2037.

[Tallaire08] A. Tallaire, M. Kasu , K. Ueda and T. Makimoto "Origin of growth defects in CVD diamond epitaxial films" *Diamond and Related Materials Volume 17, Issue 1, January 2008, Pages 60-65*

[Takeuchi02] D. Takeuchi, S. Yamanaka , H.Okushia "Schottky junction properties of the high conductivity layer of diamond ", *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 355–358

[Takeuchi05] D. Takeuchi, H. Kato, G. S. Ri, T. Yamada, P. R. Vinod, D. Hwang, C. E. Nebel, H. Okushi, and S. Yamasaki "Direct observation of negative electron affinity in hydrogen-terminated diamond surfaces" *Appl. Phys. Lett.* **86**, 152103 (2005)

[Tavares05] C. Tavares, A. Tajani, C. Baron "{111}-oriented diamond films and p/n junctions grown on B-doped type Ib substrates" *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 522– 525

[Teraji00] T. Teraji, S. Koizumi, H. Kanda "Ohmic contacts for phodphorus doped n-type diamond" *Phys. Stat. Sol. (a)* 181, 129 (2000)

[Teukam03] Zéphirin Teukam, Jacques Chevallier, Cécile Saguy, Rafi Kalish "Shallow donors with high n-type electrical conductivity in homoepitaxial deuterated boron-doped diamond layers" *Nature Materials* **2**, 482 - 486 (2003)

[Thonke03]: K Thonke "The boron acceptor in diamond" *Semiconductor Science and Technology*, vol.18, S20, 2003.

[Tran10]: D.T. Tran, C. Fansler, T.A. Grotjohn, D.K. Reinhard, J. Asmussen "Investigation of mask selectivities and diamond etching using microwave plasma-assisted etching" *Diamond and Related Materials, Volume 19, Issues 7-9, July-September 2010, Pages 778-782*

[Tsai99] Tsai W, Delfino M, Hodul D, Riazat M, Ching L Y, Reynolds G, Cooper C. B "Diamond MESFET using ultrashallow RTP boron doping" *IEEE Electron Device Lett.* 12 157 1991

[Twichen04] D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, J. Isberg, J. Hammersberg, "High-Voltage Single-Crystal Diamond Diodes", *IEEE Transaction on Electron Devices* 2004.

[Ueda06] K. Ueda, M. Kasu, Y. Yamauchi "Diamond FET Using High-Quality Polycrystalline Diamond" *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, VOL. 27, NO. 7, JULY 2006

[Uetsuka08] H. Uetsuka, T. Yamada , S. Shikata "ICP etching of polycrystalline diamonds:

Fabrication of diamond nano-tips for AFM cantilevers" *Diamond & Related Materials* 17 (2008) 728 – 731

[Umezawa06] H. Umezawa, N. Tokuda, M. Ogura, S. Ri, S. Shikata "Characterization of leakage current on diamond Schottky barrier diodes using thermionic-field emission modeling", *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 1949 – 1953

[Umezawa09] H. Umezawa, S. Shikata, "Diamond High-Temperature Power Devices " *21st International Symposium on Power Semiconductor Devices & IC's, ISPSD*, 14-18 June 2009, IEEE, 2009, p. 259.

[Vescan95] A. Vescan, W. Ebert, T. Borstb, E. Kahn "I/V characteristics of epitaxial Schottky Au barrier diode on p+ diamond substrate ", *Diamond and Related Materials* 4 (1995) 661-665

[Vescan97] A. Vescan, I. Daumiller, P. Gluche, W. Ebert, E. Kohn "High temperature, high voltage operation of diamond Schottky diode", *Diamond and Related Materials* 7 ( 1998) 581-584

[Volpe09] Pierre-Nicolas Volpe, Julien Pernot, Pierre Muret, and Franck Omnès "High hole mobility in boron doped diamond for power device applications" *APPLIED PHYSICS LETTERS* 94, 092102 !2009

[Volpe10] Pierre-Nicolas Volpe, Pierre Muret, Julien Pernot "High breakdown voltage Schottky diodes synthesized on p-type CVD diamond layer" *Phys. Status Solidi A* 207, No. 9, 2088–2092 (2010)

[Wang09] Chuan-Sheng Wang, Huang-Chin Chen, Hsiu-Fung Cheng, I-Nan Lin "Growth behavior of nanocrystalline diamond films on ultrananocrystalline diamond nuclei " *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 105, 124311 – 2009

[Werner96]<sup>1</sup> M. Werner, R. Job, A. Zaitzev, W. Fairne "The Relationship between Resistivity and Boron Doping Concentration of Single and Polycrystalline Diamond " *phys. stat. sol. (a)* 154, 385 (1996)

[Werner96]<sup>2</sup> M. Werner, C. Johnston, P. R. Chalker, S. Romani, I. M. Buckley-Golder "Electrical characterization of Al/Si ohmic contacts to heavily boron doped polycrystalline diamond films" *J. Appl. Phys.* 79, 2535 (1996)

[Williams70] W S Williams, E C Lightowers and A T Collins "Impurity conduction in synthetic semiconducting diamond " *J. Phys. C: Solid State Phys.* 3 1727 (1970)

[Yamada07] Takatoshi Yamada, Hiromichi Yoshikawa, Hiroshi Uetsuka, Somu Kumaragurubaran, Norio Tokuda, Shin-ichi Shikata "Cycle of two-step etching process using ICP for diamond MEMS applications" *Diamond & Related Materials* 16 (2007) 996 – 999

[Yamanaka98] Yamanaka S, Watanabe H, Masai S, Takeuchi D, Okushi H, Kajimura K "High-Quality B-Doped Homoepitaxial Diamond Films using Trimethylboron" *Japan. J. Appl. Phys.* 37 L1129 1998

[Yang99] Yang Y, Wang X, Ren C, Xie J, Lu P, Wang W. "Diamond surface micromachining technology" *Diam and Relat. Mat.* 1999;8:1834–7.

## CHAPITRE III : GRAVURE RIE-ICP DU DIAMANT

La réalisation d'un grand nombre de dispositifs électroniques ou de structures de caractérisations électriques des semi-conducteurs nécessitent la réalisation de motifs particuliers dans les couches semi-conductrices par gravure. Cela concerne, par exemple, la formation de structures mesa destinées à la réalisation de protection périphérique de composants de puissance (Diodes Schottky), de tranchées profondes pour les MOS verticaux ou de tranchées d'isolation des motifs de mesure de transport électrique (Effet Hall, TLM). Par ailleurs, le polissage mécanique des échantillons induit des inhomogénéités de surface qui, d'une part, dégradent les performances des dispositifs lorsque ces échantillons sont directement utilisés comme wafer pour l'électronique, et d'autre part, induisent des dislocations qui se propagent dans les couches CVD lorsque ces échantillons sont utilisés comme substrats pour l'épitaxie. Dans le cas particulier du diamant, le polissage mécanique induit des rainures de polissage de 10 à 15 nm de profondeur associées à une zone subsurfacique de qualité cristalline particulièrement médiocre. La gravure de cette couche écrouie permet d'obtenir une surface de qualité électronique et de faire croître des couches CVD de bonne qualité [Calfati09]. Cependant, l'inertie chimique extrême du diamant le rend pratiquement imperméable aux solutions standards de gravure humide. Il est donc indispensable d'envisager sa gravure par voie sèche au moyen d'un plasma ou faisceau d'ions. L'objectif de ce chapitre est le développement d'un procédé de gravure sèche RIE-ICP des couches de diamant épaisses ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ).

Après la présentation de la méthode de gravure sèche assistée par plasma, une description du matériel et des conditions expérimentales employées au cours de nos travaux nécessaire à la compréhension de nos résultats est donnée.

Les résultats sont ensuite discutés en fonction des paramètres importants qui caractérisent un procédé de gravure de structures mesa à savoir la vitesse, la sélectivité, l'anisotropie et la rugosité de surface.

## I. GRAVURE SECHE ASSISTEE PAR PLASMA

### I.1. Principe et généralité

Depuis son introduction dans les années 70, la gravure par plasma est devenue la méthode dominante pour la reproduction de motifs de très faible dimension en microélectronique. Son succès est principalement dû à la grande souplesse qu'elle offre quand il s'agit de transférer des motifs et de contrôler leurs profils dans une vaste gamme de matériaux inorganiques et organiques. Les techniques de gravure sèche assistée par plasma sont assez variées, mais dans le principe, elles exploitent les mécanismes d'interaction entre le matériau à graver et les particules réactives issues d'un plasma. Suivant l'espèce réactive et les paramètres de contrôle du plasma, les mécanismes d'interaction peuvent être d'ordre chimique, physique, ou chimique assisté par bombardement ionique qui résulte de la combinaison des deux mécanismes précédents.

### I.2. Les mécanismes de gravure plasma

#### I.2.1. La gravure chimique

Elle ne dépend que de la réaction chimique entre les radicaux générés par le plasma et la surface du matériau. Ce mécanisme de gravure peut être décrit par les étapes suivantes :

- génération des espèces réactives dans le plasma,
- adsorption des espèces réactives sur la surface du matériau,
- formation des produits de gravure volatils,
- désorption et pompage des produits de réaction hors du réacteur.

Dans ce procédé de gravure, il est indispensable que les produits issus de la gravure soient volatils et stables afin d'être facilement évacués hors du réacteur par le système de pompage. Par conséquent, le choix du gaz (ou mélange gazeux) constituant le plasma sera adapté à la nature chimique du matériau à graver. La gravure chimique est de nature très sélective et isotrope et n'inflige pas de dommages dans le volume du matériau.

#### I.2.2. La gravure physique

Elle résulte uniquement de la pulvérisation physique du matériau sous l'effet du bombardement ionique. Au moyen d'une tension d'auto-polarisation ( $V_{\text{bias}}$ ), les ions issus du plasma sont accélérés puis dirigés vers la cible avec une énergie  $E_i$ . L'impact d'un ion sur la surface de la cible ne sera efficace que si son énergie  $E_i$  est supérieure ou égale à l'énergie de cohésion ( $E_s$ ) du matériau :  $E_i > E_s$ .

Dans la gravure physique, la pulvérisation est le seul mécanisme direct conduisant à la gravure. Le procédé a l'avantage d'être anisotrope du fait de la polarisation des ions perpendiculairement à la surface du matériau, mais moins sélectif avec possibilité de dégradations dans le volume du matériau.

### I.2.3. La gravure chimique assistée par bombardement ionique

Plus souvent dite Gravure Ionique Réactive (RIE), la gravure chimique assistée par ions est la combinaison des deux mécanismes de gravure (physique et chimique) aux effets complémentaires. De ce fait, elle présente à la fois les qualités des deux procédés (anisotropie et sélectivité) avec les inconvénients minimisés grâce au contrôle indépendant de l'aspect physique et chimique de la gravure.

De plus, elle permet d'obtenir des vitesses de gravure beaucoup plus élevées que la gravure physique et chimique séparées. La figure III.1 illustre la synergie ions/radicaux dans une gravure plasma du silicium par un mélange Ar/XeF<sub>2</sub> [Coburn79]. Une vitesse de gravure dix fois plus élevée est obtenue quand les effets des radicaux et des ions sont combinés.

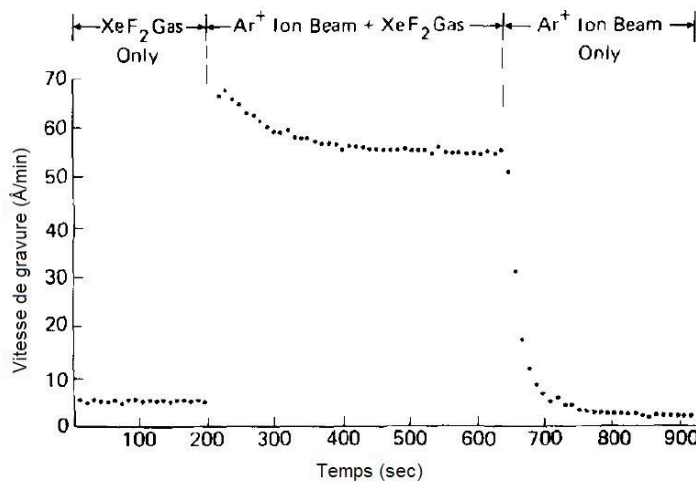


Figure III.1: Synergie ions/radicaux dans une gravure plasma Ar/XeF<sub>2</sub> du silicium [Coburn79].

### I.3. Critères essentiels d'une gravure plasma

Les points essentiels qui permettent de juger un procédé de gravure plasma comprennent :

- **La vitesse de gravure  $V_g$**

Elle définit l'allure à laquelle le matériau à graver est attaqué par le plasma. Elle est déterminée par le rapport de la profondeur du motif gravé sur le temps de process. Pour une condition de plasma donnée, la vitesse de gravure dépend essentiellement de la nature et de la structure du matériau. Une vitesse de gravure importante permet de réduire le temps de process.

$$V_g = \frac{\text{Profondeur de gravure}}{\text{Temps de process}} \quad (1)$$

- **La sélectivité  $S$ :**

La gravure localisée d'un matériau nécessite le masquage des parties à épargner par un autre matériau de protection (masque). La sélectivité du procédé de gravure traduit son aptitude à graver différemment ces deux matériaux distincts. Elle est exprimée par le rapport de la vitesse de gravure du matériau sur celle du masque.

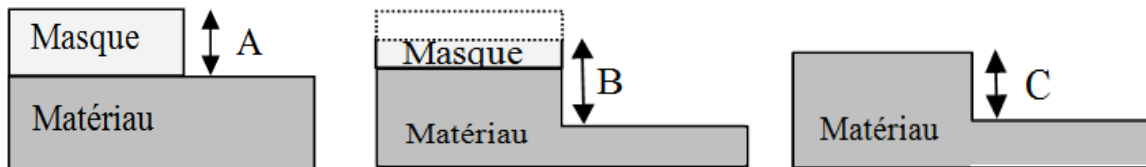


Figure III.2: Méthode de calcul de la sélectivité [Tran10]

$$S = \frac{C}{A - (B - C)} \quad (2)$$

A : Hauteur du masque avant gravure

B : Hauteur du masque restant + profondeur de gravure

C : Profondeur de gravure

Cette grandeur permet d'estimer l'érosion du masque pendant la gravure, sa connaissance aide à déterminer l'épaisseur initiale du masque nécessaire à la gravure. On recherche généralement une forte sélectivité entre le matériau à graver et le masque (résine, métal ou oxyde).

- **Le profil de gravure :**



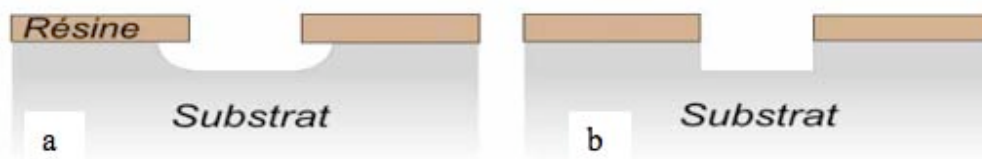
Les flans des ouvertures d'une gravure sont caractérisés par une pente plus ou moins verticale selon le caractère isotrope ou anisotrope du procédé. Le degré d'anisotropie  $A$  permet de juger la tendance du procédé de gravure à privilégier la direction verticale. Le degré d'anisotropie est déterminé par :

$$A = 1 - \frac{V_l}{V_v} \quad (3)$$

$V_l$  : composante latérale de la vitesse de gravure

$V_v$  : composante verticale de la vitesse de gravure

- Si la vitesse de gravure latérale  $V_l$  du matériau est équivalente à sa vitesse de gravure verticale  $V_v$ , le degré d'anisotropie est égal à 0. Le procédé de gravure est isotrope. C'est le cas, en général, pour les attaques chimiques en milieu liquide (Figure III.3a).
  - Si la vitesse de gravure latérale est nulle, le degré d'anisotropie est égal à 1. Le procédé de gravure est anisotrope. Les flancs des ouvertures obtenues sont verticaux (Fig.III.3b).
- Les gravures plasma permettent de contrôler le degré d'anisotropie.



**Figure III.3:** Profil d'une gravure (a) isotrope et (b) anisotrope à travers un masque de résine.

#### ▪ La rugosité de surface :

L'aptitude du procédé de gravure à attaquer un matériau préférentiellement selon certaines orientations cristallines ou faiblesses mécaniques (dislocations, joints de grains, défauts ponctuels,...) fait apparaître des irrégularités géométriques de surface. La qualité de l'état de surface est quantifiée par les paramètres type de la rugosité moyenne arithmétique ( $R_a$ ) ou la rugosité quadratique moyenne ( $R_q$ ).

## II. MISE EN PLACE D'UN PROCÉDE DE GRAVURE PLASMA DU DIAMANT

### II.1. Objectif de travail

Des études précédentes au sein de notre laboratoire ont permis d'établir un procédé de gravure RIE-ICP du diamant à partir d'un plasma oxygène avec une vitesse de gravure de  $1,3 \mu\text{m/h}$ . Mais ce procédé ne peut pas être envisagé pour réaliser des gravures profondes (supérieur à  $10 \mu\text{m}$ ) que nécessite la réalisation des diodes méssa de puissance autour desquelles se concentre la majeure partie de nos activités de recherche. Notre objectif sera donc dans cette section la mise en place d'un procédé de gravure sèche RIE-ICP adapté aux films de diamant épais. Selon la disponibilité des gaz expérimentés dans la littérature dans notre laboratoire, nous nous sommes intéressés à un mélange gazeux Argon/Oxygène ( $\text{Ar}/\text{O}_2$ ). Comme déjà décrit dans l'état de l'art, l'avantage de ce plasma est la combinaison des deux mécanismes de gravure chimique lié à l'oxygène et de gravure physique due aux ions argon. Ce qui permet d'obtenir une grande vitesse de gravure. La figure III.4 présente le principe d'une gravure RIE du diamant par plasma  $\text{Ar}/\text{O}_2$ .

Par ailleurs, nous avons utilisé un masque aluminium (Al) dans cette étude pour sa potentialité à supporter des gravures profondes du fait de sa bonne résistance aux gaz de gravure.

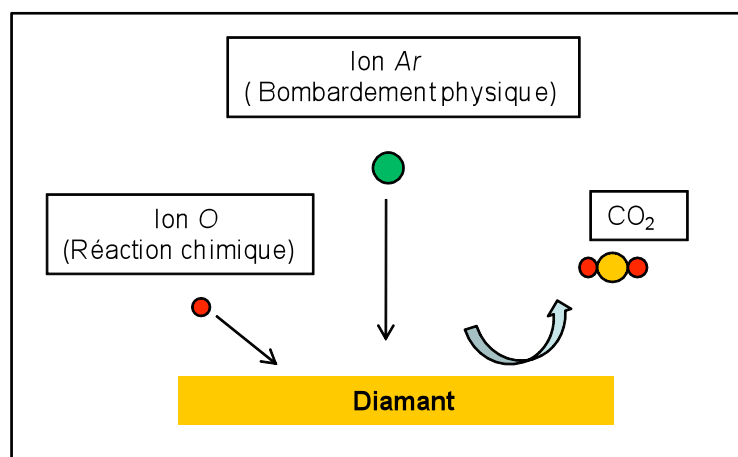


Figure III.4: Principe de la gravure RIE  $\text{Ar}/\text{O}_2$  du diamant

## II.2. Le réacteur de gravure RIE-ICP

Le LAAS dispose d'un réacteur de gravure RIE/ICP de type Aviza Technology Omega 201. Le dispositif est entièrement piloté à partir d'un PC, seul le chargement/déchargement des plaquettes dans le sas de transfert est manuel.

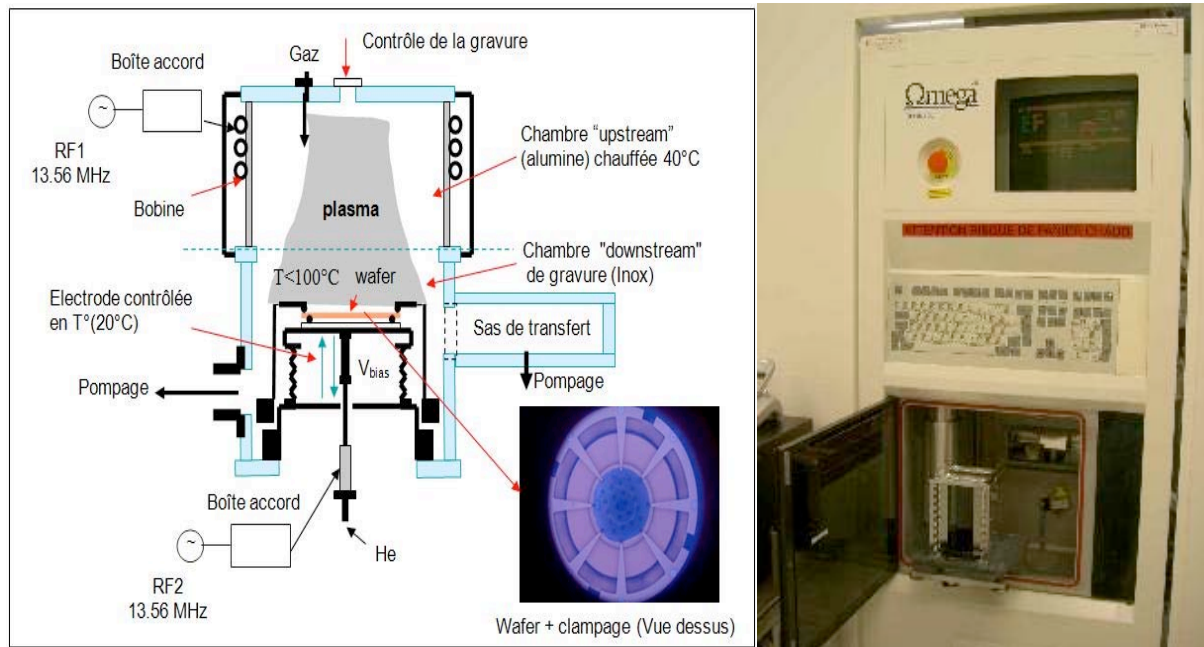


Figure III.5. Schéma de principe et photographie de réacteur RIE-ICP du LAAS.

Le réacteur ICP comprend :

- Une chambre plasma "upstream" appelée enceinte basse pression équipée d'un système d'introduction des gaz avec le contrôle de leur débit. La source ICP, composée d'un générateur RF1 (13,56 Mhz) connecté à une bobine par l'intermédiaire d'une boîte d'accord, permet de générer un plasma basse pression (0.1 à 10 Pa) haute densité ( $10^{11}$  à  $10^{12}$  ions.cm<sup>-3</sup>) sans pulvérisation des parois du réacteur. La puissance maximale de la source RF1 est de 600W.

- Une chambre de gravure "downstream" où a lieu effectivement la gravure du wafer.

Le générateur RF2 (13,56 Mhz) permet la polarisation du substrat indépendamment de la création du plasma inductif. Un champ électrique perpendiculaire au substrat généré par la tension de polarisation permet alors d'accélérer les espèces ioniques vers le substrat.

Les produits de gravures volatils sont évacués hors du réacteur par le système de pompage.

L'avantage de contrôler indépendamment les principaux paramètres du plasma offre une meilleure précision du procédé :

- La puissance plasma ( $P_{RF}$ ) est à la base de la création du plasma “réservoir d’ions et de radicaux”. Plus la puissance plasma est importante, plus la densité des ions et des radicaux est élevée. A une polarisation et une pression donnée, cela va avoir pour conséquence directe une augmentation de la vitesse d’attaque de la surface du matériau.
- La tension de polarisation contrôle l’énergie des ions responsables de la gravure physique du matériau. Les valeurs de la tension de polarisation déterminent le caractère isotrope ou anisotrope de la gravure et l’état de surface du matériau.
- La pression dans le bâti est régulée par le débit des gaz injectés et des gaz évacués par le système de pompage. Plus la pression du gaz devient importante, plus le flux ionique et l’énergie des ions diminuent. L’influence du bombardement ionique des surfaces se fait donc moins ressentir. Les hautes pressions favorisent donc la composante chimique (isotrope) de la gravure et sont utilisées pour des applications où seule la sélectivité compte.

### II.3. Etude de la gravure RIE-ICP du diamant par plasma Ar/O<sub>2</sub>

#### II.3.1. Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés au cours de cette étude sont du type CVD monocristallin d’orientation (100) et de dimension 3x3 mm<sup>2</sup> de la société E6 ([www.e6cvd.com](http://www.e6cvd.com)). Les échantillons sont polis deux faces de rugosité moyenne  $R_a < 30$  nm, le niveau des impuretés d’azote [N] < 1 ppm et du bore [B] < 0.05 ppm.

Avant tout process, les échantillons de diamant subissent un premier nettoyage chimique comprenant un bain successif de Trichloréthylène, d’Acétone et d’eau. Ce nettoyage a pour but d’éliminer les traces de graisses, d’huiles, de particules et de composés organiques sources de contamination des procédés microélectroniques. Ensuite un deuxième nettoyage chimique, plus agressif, vise à éliminer d’éventuelles particules métalliques incrustées dans les échantillons à la suite du polissage mécanique. Ce bain chimique est constitué d’un mélange HF/HNO<sub>3</sub> (1:1).

Des masques aluminium (Al) sont ensuite réalisés en plots circulaires de 500 nm d’épaisseur à la surface des échantillons par photolithographie (technique de lift-off).

#### II.3.2. Expérience

Une première série d’expérimentations préliminaire sur l’étude de la gravure du

diamant par plasma Ar/O<sub>2</sub>, à partir d'un plan d'expérience basé sur les résultats de la littérature, a permis l'analyse de l'influence du rapport des gaz (O<sub>2</sub>/Ar), de la puissance du plasma (P<sub>RF</sub>) et de la polarisation du substrat (P<sub>bias</sub>). La pression du gaz a été fixée à 5 mTorr.

Cette série d'expériences nous a permis de retenir les conditions suivantes:

- Débit O<sub>2</sub>: 40 sccm
- Débit Ar : 8 sccm
- Pression du gaz: 5 mTorr
- Polarisation (P<sub>bais</sub>): 100 W
- Puissance plasma (P<sub>RF</sub>): 100 W

Le plasma Ar/O<sub>2</sub> grave le diamant à une vitesse de gravure proche de 1 µm/h avec un état de surface relativement moins dégradé par rapport aux autres conditions expérimentées. La figure III.6 présente l'état de surface et la photographie MEB.

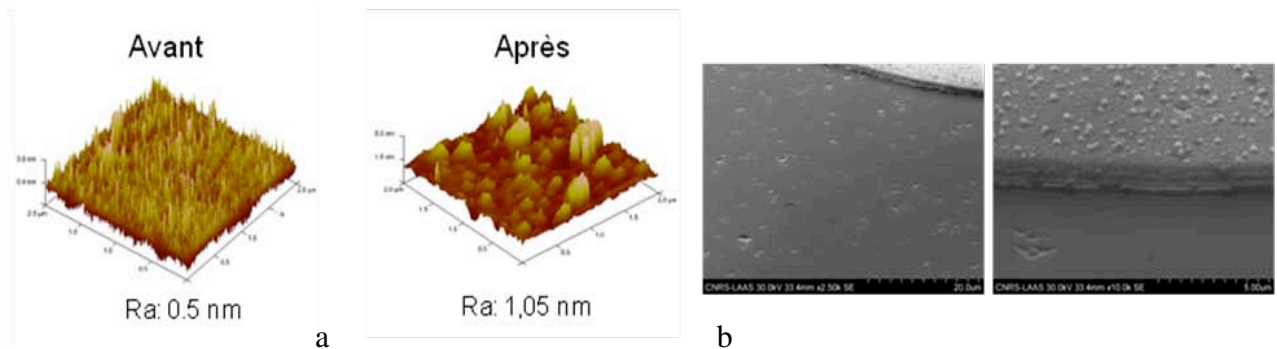


Figure III.6: a) Rugosité avant gravure et après gravure, b) Imagerie MEB

Mais dans ces conditions de travail, la sélectivité du procédé est mauvaise (S~4) du fait de la très faible vitesse de gravure du diamant. Les tests ont montré que la puissance du plasma P<sub>RF</sub>, qui contrôle la densité des ions et des radicaux, a principalement un effet sensible sur la vitesse de gravure.

Dans une seconde étape, nous avons donc varié la puissance du plasma P<sub>RF</sub> afin de vérifier la linéarité de la vitesse de gravure et l'évolution de la sélectivité du procédé. La figure III.7 présente les résultats expérimentaux.

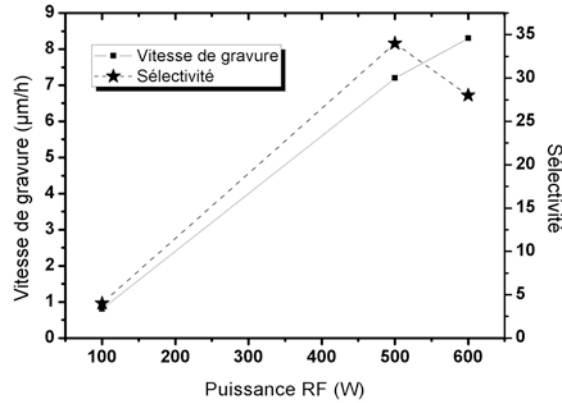


Figure III.7: Vitesse de gravure du diamant et la sélectivité diamant/aluminium en fonction de la puissance du plasma  $P_{RF}$

Une vitesse de gravure de 8,3  $\mu\text{m/h}$  et une sélectivité de 28 sont obtenues pour une puissance  $P_{RF}$  de 600 W, la puissance maximale de notre réacteur ICP. Ces résultats sont bien adaptés à la gravure des couches de diamant épaisses. Cependant, nous pouvons constater, à cette puissance, une chute de la sélectivité certainement liée à une destruction prononcée du masque métallique. En effet, les observations MEB des zones gravées révèlent la présence de micro-colonnes (figure III.8b). La formation des micro-colonnes résulte du redépôt de particules métalliques issues de la pulvérisation du masque au cours de la gravure. Ces particules métalliques constituent alors des masques secondaires conduisant à terme à l'apparition de colonnes.

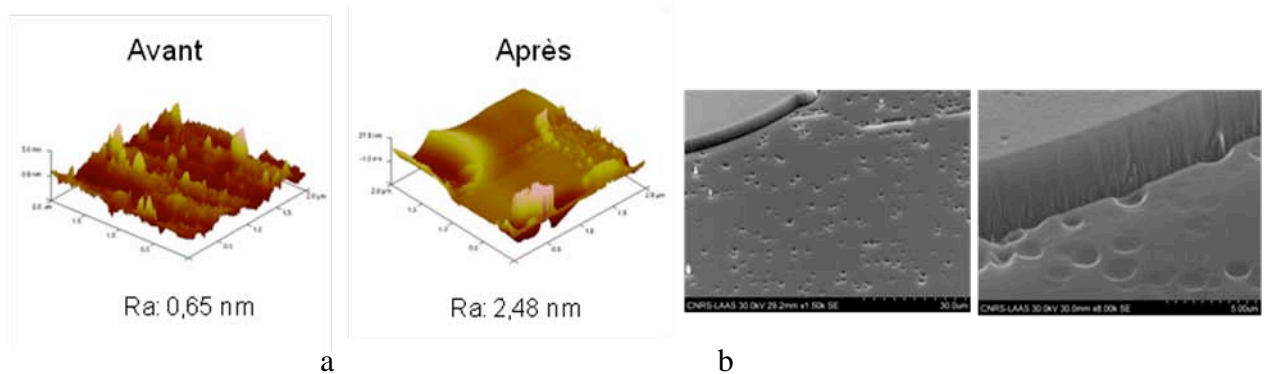


Figure III.8: a) Rugosité avant gravure et après gravure, b) Imagerie MEB des colonnes et du flanc de gravure

La dégradation de l'état de surface du matériau, le processus de formation de colonnes et l'apparition de tranchées autour des motifs de gravure sont les principales limitations des procédés de gravure du diamant à ce jour. Pour résoudre ces problèmes, en particulier, améliorer l'état de surface et éliminer les colonnes, nous avons étudié l'influence de l'ajout de gaz fluoré notamment le  $\text{SF}_6$  au gaz de gravure.

### II.3.3. Influence de l'ajout de SF<sub>6</sub> au gaz de gravure

La proportion de l'hexafluorure de soufre SF<sub>6</sub> ajoutée au gaz de gravure a été variée de 5% à 10% par rapport à l'oxygène. Une amélioration de l'état de surface et la disparition des colonnes ont été observées pour toutes les proportions de SF<sub>6</sub> ajoutées au gaz de gravure. Mais la sélectivité du procédé se trouve de plus en plus réduite. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un rapport de 5% de SF<sub>6</sub> où une vitesse de gravure proche de 9 μm/h et une sélectivité de 20 sont mises en évidence (Figure III.9).

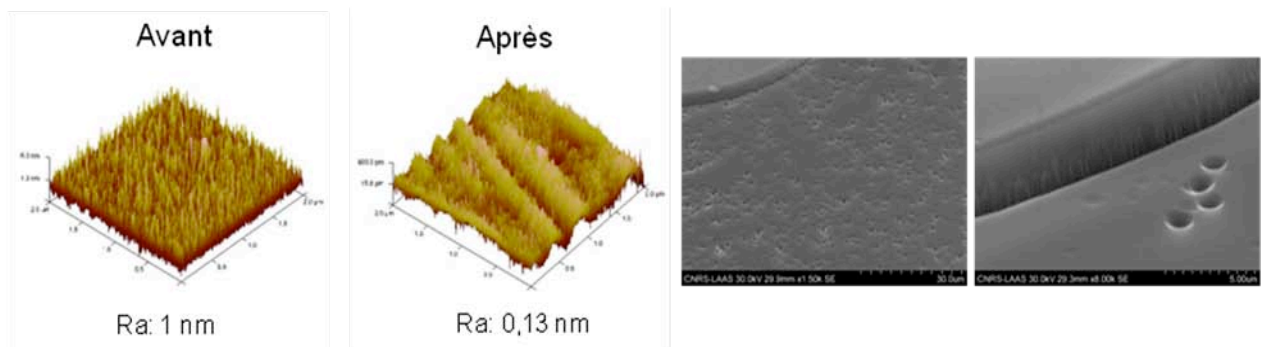


Figure III.9: Rugosité et imagerie MEB des surfaces gravées avec ajout de 5% de SF<sub>6</sub>

### II.3.4. Révélation de défauts après gravure

Toutes les conditions de gravure que nous avons utilisées révèlent des défauts dans le matériau notamment de fortes densités de trous sont apparues dans les zones de gravure.

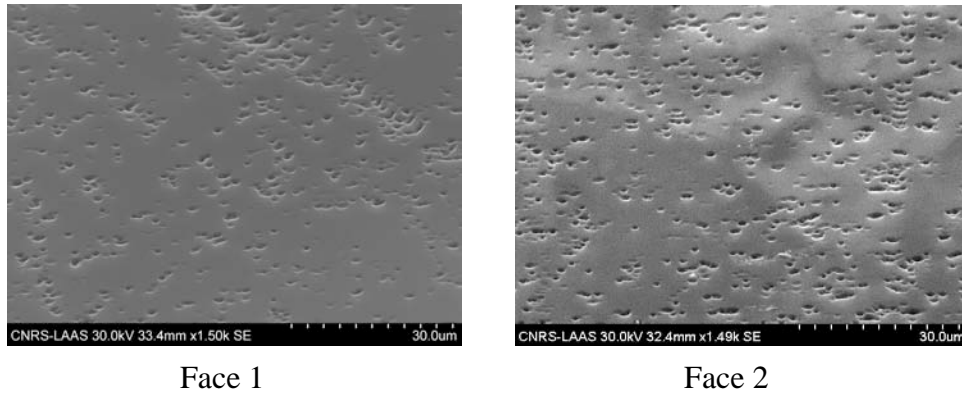
Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour tenter d'expliquer ce phénomène :

- *Hypothèse 1*: La pulvérisation du masque conduit à la formation de colonnes autour desquelles apparaissent de tranchées. Les colonnes sont ensuite gravées laissant ainsi les tranchées.
- *Hypothèse 2*: Le bombardement de la surface par les ions argon très lourds endommage le cristal du diamant en surface.
- *Hypothèse 3*: Contamination provenant du bâti de gravure.
- *Hypothèse 4*: La présence de fortes densités de dislocations et d'inclusions de phase graphite constituant des faiblesses mécaniques préférentiellement attaquées par le gaz de gravure.

Pour examiner les hypothèses 1 et 2, les deux faces d'un même échantillon de diamant monocristallin ont été gravées pleine plaque (sans dépôt de masque) par deux procédés de



gravure distincts après traitement chimique identique. Une face a été gravée par gravure plasma  $O_2$  (essentiellement chimique) et l'autre face par gravure plasma  $Ar/O_2$  (bombardement ionique argon). La figure III.10 présente la morphologie de surface des deux faces de l'échantillon après gravure.



*Figure III.10 : Morphologie de surface : Face1) gravure  $Ar/O_2$ , Face2) gravure  $O_2$*

L'observation de la morphologie des films montre que l'apparition des trous dans le matériau n'est pas liée à la pulvérisation du masque, les gravures étant effectuées sans dépôt de masque. Par ailleurs, l'effet de l'endommagement du matériau en surface par les ions argon ne semble pas aussi cohérent. En effet, une densité des trous semblable est aussi observée dans le cas de la gravure oxygène qui est essentiellement chimique.

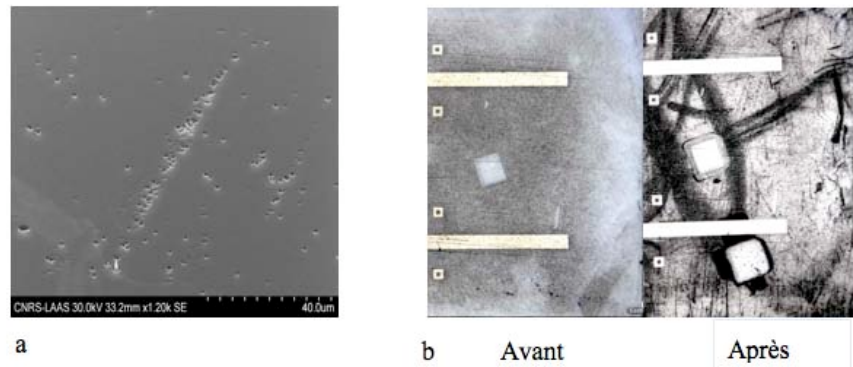
En ce qui concerne l'hypothèse de contaminations particulières provenant du bâti de gravure, nous avons défini un support dédié uniquement à la gravure du diamant et une attention particulière est portée sur la décontamination du bâti par pompage avant chaque opération de gravure. Les résultats obtenus n'ont pas apporté de changement dans l'apparition et la densité des trous sur les échantillons.

Par contre, pour l'ensemble des gravures réalisées au cours de nos travaux, nous avons observé une morphologie très variable d'un échantillon à l'autre et, plus souvent, une répartition prononcée des trous selon des lignes. Dès lors, l'hypothèse la plus probable semble la présence de dislocations et d'éventuelles inclusions de phase graphite constituant des faiblesses mécanico-chimiques attaquées préférentiellement par le gaz de gravure. Mais, une caractérisation cathodoluminescence de qualité cristalline des couches permettrait une meilleure compréhension de ces défauts.

Inversement, ces gravures permettent aussi d'évaluer la qualité cristalline des films dans la mesure où les dislocations et autres défauts offrent des sites d'attaque préférentielle au



plasma. Sur la Figure III.11, on peut constater la répartition des défauts suivant les lignes de polissage du substrat (a) et la révélation des traces induites par les manipulations du substrat avant la croissance du film (b). Les opérations de traitement des substrats avant la croissance peuvent affecter considérablement la qualité cristalline des couches épitaxiées. Il apparaît donc indispensable d'accorder une attention particulière à ces étapes pour la synthèse de films de diamant de bonne qualité cristalline.



*Figure III.11 : a) Répartition de défauts selon les lignes de polissage, b) Révélation des traces*

### III. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons travaillé à la mise en place d'un procédé de gravure RIE/ICP du diamant à partir d'un plasma Ar/O<sub>2</sub>. Dans les conditions de gravure:

- Débit O<sub>2</sub>: 40 sccm
- Débit Ar : 8 sccm
- Pression du gaz: 5 mTorr
- Polarisation (P<sub>bais</sub>): 100 W
- Puissance plasma (P<sub>RF</sub>): 600 W

un plasma Ar/O<sub>2</sub> grave le diamant avec une vitesse de gravure de 8,3 µm/h, bien adaptée à la gravure des couches épaisses (> 10 µm). L'aluminium utilisé comme masque manifeste une assez bonne résistance au gaz de gravure avec une sélectivité de 28. Cependant, le procédé dégrade la rugosité du matériau et la pulvérisation du masque conduit à la formation de micro-colonnes dans les zones gravées. L'ajout de SF<sub>6</sub> au gaz de gravure a permis d'améliorer l'état de surface et d'éliminer les colonnes.

Par ailleurs, toutes les conditions de gravure que nous avons utilisées induisent de fortes densités de trous dans le matériau. Les investigations menées semblent indiquer que ce phénomène est beaucoup lié aux dislocations et autres défauts dans les films. Toutefois, une caractérisation cathodoluminescence permettrait une meilleure compréhension de l'origine de ces trous.

### **Bibliographie du chapitre III**

[Calfati09] : C. Mer-Calfati, N. Habka, A. Ben-Younes, M.-A. Pinault, J. Barjon, P. Bergonzo "High surface smoothening of diamond HPHT (100) substrates" *Physica Status Solidi, Volume 206, Issue 9, Pages 1955-1959.*

[Coburn79]: J.W. Coburn and H.F. Winters "Ion-and electron-assisted gas phase surface chemistry. An important effect in plasma etching" *J. Appl. Phys. (50) 3189-3196 (1979)*

[Tran10] : D.T. Tran, C. Fansler, T.A. Grotjohn, D.K. Reinhard, J. Asmussen "Investigation of mask selectivities and diamond etching using microwave plasma-assisted etching" *Diamond and Related Materials, Volume 19, Issues 7-9, July-September 2010, Pages 778-782*



## CHAPITRE IV : ETUDE DE JONCTIONS METAL/DIAMANT

Ce chapitre présente l'ensemble de nos travaux sur l'étude des contacts métal/diamant. La maîtrise des contacts électriques est un point essentiel pour introduire un nouveau matériau en électronique. Nous aborderons ce chapitre par quelques rappels sur la théorie du contact métal/semi-conducteur nécessaires à la compréhension du principe de fonctionnement d'un tel système qui constitue la base d'un grand nombre de structures plus complexes de l'électronique moderne.

Ensuite une seconde partie sera consacrée à l'étude des contacts ohmiques. Dans cette partie, nos travaux se focaliseront sur le type n du diamant, des travaux précédents ayant permis de développer des contacts ohmiques Ti/Pt/Au de façon reproductible sur le diamant de type p avec une résistivité de contact  $\rho_C$  en bon accord avec les applications de l'électronique de puissance.

Dans la dernière partie, nous nous intéresserons à l'étude des contacts Schottky sur le diamant de type p. Les caractéristiques électriques des contacts testés seront discutées selon leur potentialité pour les applications haute puissance haute température.

## I. RAPPELS SUR LE CONTACT METAL / SEMICONDUCTEUR

La structure Métal/Semi-conducteur est le dispositif électronique unipolaire le plus simple. On l'emploie aussi bien pour ses propriétés de redressement (Diode Schottky) que pour la réalisation de contacts ohmiques. Pour comprendre le fonctionnement d'une telle structure, il est nécessaire d'effectuer quelques rappels sur la notion du Travail de sortie d'un métal ( $\Phi_m$ ) et de l'Affinité électronique ( $\chi$ ) d'un semi-conducteur.

### I.1. Travail de sortie – Affinité électronique

On considère un métal et un semi-conducteur avant la mise en contact intime (Fig.IV.1).

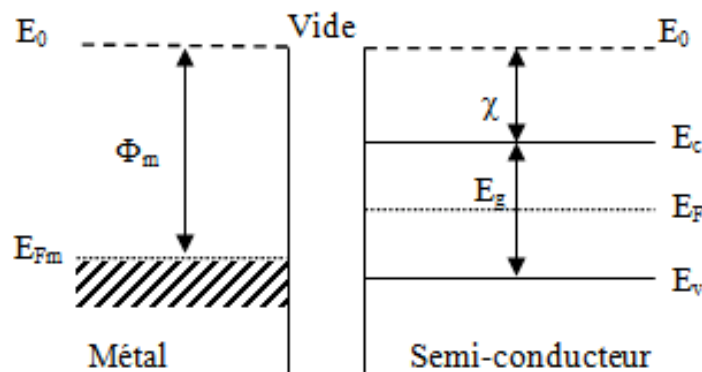


Figure IV.1 : Diagrammes des bandes du métal et du semi-conducteur

Le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur sont déterminés par les relations:

✓ Métal :  $\Phi_m = E_0 - E_{Fm}$

✓ Semi-conducteur :  $\chi = E_0 - E_c$

Avec  $E_0$  : Niveau du vide

$E_{Fm}$  : Niveau de Fermi du métal

$E_c$  : Niveau de conduction du semi-conducteur

### I.2. Barrière de potentiel $\Phi_B$

Lorsque le métal et le semi-conducteur sont en contact intime, la structure des bandes au voisinage de la jonction, à l'équilibre thermodynamique, est conditionnée par la différence éventuelle des travaux de sortie du métal et du semi-conducteur (Fig.IV.2). Dans le cas où les travaux de sortie du métal et du semi-conducteur ne sont pas identiques, il s'établit une barrière de potentiel ( $\Phi_B$ ) à l'interface. En supposant une jonction abrupte et idéale (aucun

défaut ni d'impuretés à l'interface), les propriétés électroniques de l'interface métal/semi-conducteur peuvent être décrits de façon simple par le modèle de Schottky. Pour le flux de porteurs du métal vers le semi-conducteur, la hauteur de la barrière de potentiel ( $\Phi_B$ ) prévue est :

- ✓ Contact métal/semi-conducteur type  $n$  :  $q\Phi_B = q(\Phi_m - \chi)$
- ✓ Contact métal/semi-conducteur type  $p$  :  $q\Phi_B = E_g - q(\Phi_m - \chi)$

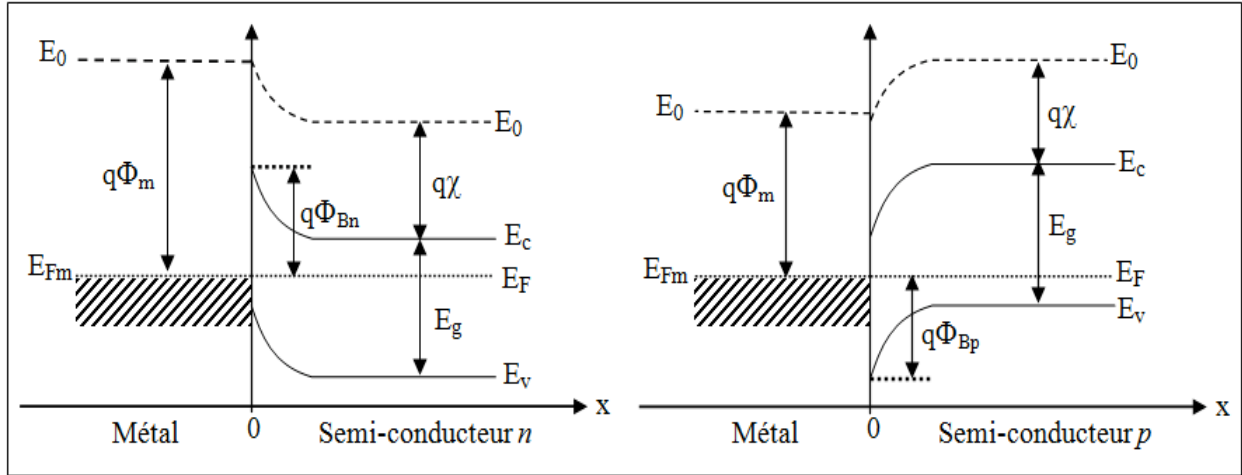


Figure IV.2 : Contact métal/semi-conducteur de type  $n$  et de type  $p$

### I.3. Mécanismes de transport de charges à travers une jonction métal/semi-conducteur

L'application d'une tension directe de polarisation rompt l'équilibre de la jonction et favorise l'écoulement des charges du semi-conducteur vers le métal. Le courant électrique dans la jonction est essentiellement dû au transport de charges effectué par les porteurs majoritaires au travers de la barrière de potentiel. Le phénomène de transport de charges à travers une jonction métal/semi-conducteur peut être régi par plusieurs mécanismes (Figure IV.3).

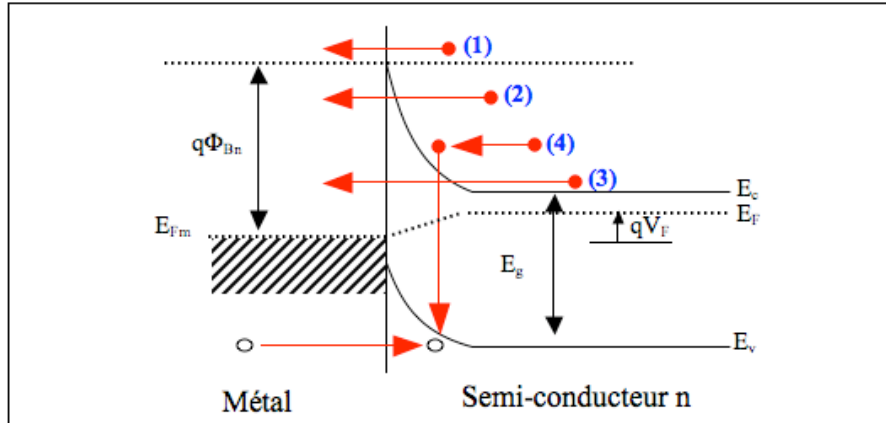


Figure IV.3 : Quatre (4) mécanismes basiques de transport de charges au travers d'une interface métal/semi- conducteur n sous polarisation directe  $V_F$

- (1) Effet thermoïonique (ou effet Schottky) : Les porteurs majoritaires passent par-dessus la barrière de potentiel sous l'action d'une excitation (champ électrique) intense. Il est prédominant dans le cas où le semi-conducteur est faiblement dopé ( $\leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).
- (2) Effet thermoïonique assisté par effet tunnel : Il résulte de la combinaison de l'effet thermoïonique et de l'effet tunnel. Les porteurs majoritaires passent par effet tunnel, près du sommet, à travers une faible épaisseur de barrière après un gain d'énergie. Il est prédominant dans le cas où le dopage du semi-conducteur est compris entre  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .
- (3) Effet tunnel : Les porteurs de charge franchissent directement la barrière de potentiel à sa base avec une énergie constante. Ce mécanisme est typique au cas de fort dopage où le semi-conducteur présente une barrière de potentiel très étroite avec le métal.
- (4) Effet recombinaison : c'est la recombinaison de paires électron-trou dans la zone de charge d'espace (ZCE) au travers de la bande interdite du semi-conducteur dans le cas d'existence de centres de recombinaison.

Un contact métal/semi-conducteur est rendu **redresseur** (Schottky) en favorisant la voie (1) ou **ohmique** par les voies (2) et (3).

## II. ETUDE ET REALISATION DE CONTACTS OHMIQUES

### II.1. Le contact ohmique

Dans le cas d'un fort dopage, le semi-conducteur présente une barrière de potentiel très étroite et/ou faible avec le métal. Le mécanisme de transport de charges se fait alors essentiellement par l'effet tunnel. Les exigences d'un tel contact peuvent varier d'une



application à une autre, mais de façon générale les propriétés attendues d'un bon contact ohmique sont [Werner98]:

- Une caractéristique courant/tension (I/V) symétrique et linéaire.
- Une faible résistance spécifique de contact (typiquement entre  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  et  $10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour les applications électronique de puissance).
- Haute stabilité thermique.
- Une bonne tenue mécanique (adhérence).
- Haute résistance à la corrosion.

Par principe, un contact ohmique laisse passer le courant dans les deux sens avec une chute de tension négligeable par rapport à la chute de tension globale dans les zones actives du composant. Ainsi, la résistance spécifique de contact ( $\rho_C$ ) est une importante figure de mérite pour les contacts ohmiques. Elle doit être aussi faible que possible.

#### II.1.1. Résistance spécifique de contact

L'aptitude d'un contact métal/semi-conducteur à opposer une résistance au passage du courant est décrite par l'énergie tunnel :

$$E_{00} = \frac{qh}{4\pi} \sqrt{\frac{N}{m\epsilon_s}} \quad \text{Equation IV.1}$$

Pour un dopage du semi-conducteur  $N > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , l'énergie tunnel  $E_{00} \gg kT$ . Le transport de charges à travers l'interface métal/semi-conducteur se fait essentiellement par effet tunnel.

La résistance spécifique de contact est alors donnée par :

$$\rho_C = \left( \frac{\partial V}{\partial j} \right) \propto \exp \left[ \frac{2\sqrt{\epsilon_s m^*}}{\hbar} \left( \frac{\Phi_B}{\sqrt{N}} \right) \right] \quad \text{Equation IV.2}$$

### II.1.2. Caractérisation électrique du contact ohmique

Dans les composants, on distingue deux types de contacts dépendant des lignes de courant dans le semi-conducteur par rapport à l'interface de contact. Selon que les lignes de courant soient orthogonales ou parallèles à l'interface de contact, la détermination de la résistance spécifique de contact en pratique est différente.

- Le contact vertical : Les lignes de courants sont orthogonales à l'interface métal/semi-conducteur et uniformément réparties sur l'aire du contact. Dans ce type de contact, la résistance spécifique de contact est inversement proportionnelle à la surface de contact  $A_C$ . La connaissance du seul paramètre de la résistance de contact  $R_C$  permet de caractériser le contact :  $\rho_C = R_C \cdot A_C$
- Contact horizontal: Les lignes de courants arrivent parallèlement à l'interface métal/semi-conducteur, elles ne se répartissent donc pas uniformément sur toute l'aire du contact. La connaissance de la seule résistance de contact  $R_C$  ne suffit plus pour extraire la résistance spécifique de contact :  $\rho_C \neq R_C \cdot A_C$

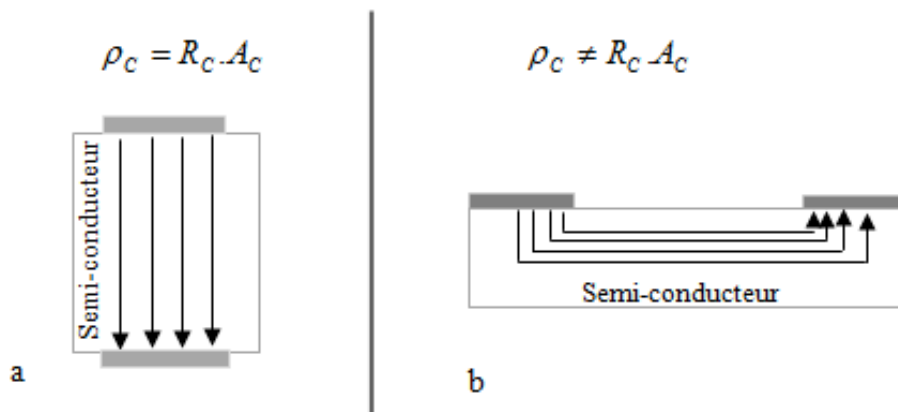


Figure IV.4 : Répartition des lignes de courant : a) contact vertical, b) contact horizontal

La caractérisation du contact horizontal nécessite “un modèle à constantes réparties” comme discuté dans le paragraphe suivant.

#### II.1.2.1. Modélisation du contact ohmique

Lorsque le courant circule du semi-conducteur vers le métal dans un contact horizontal, il rencontre la résistance de la couche semi-conductrice  $R_{SH}$  et la résistance de contact  $R_C$ . Le courant choisissant le chemin de plus faible résistance, les lignes de courant ont tendance à se concentrer en début de contact. La densité de courant passant du semi-conducteur au métal n'est donc pas uniforme en tout point de l'interface. Il existe une distance

sur laquelle le maximum de courant est transféré du semi-conducteur vers le métal appelée la Longueur de Transfert  $L_T$  (figure IV.5).

$$L_T = \sqrt{\rho_C / R_{SH}} \quad (\text{cm})$$

**Equation IV.3**

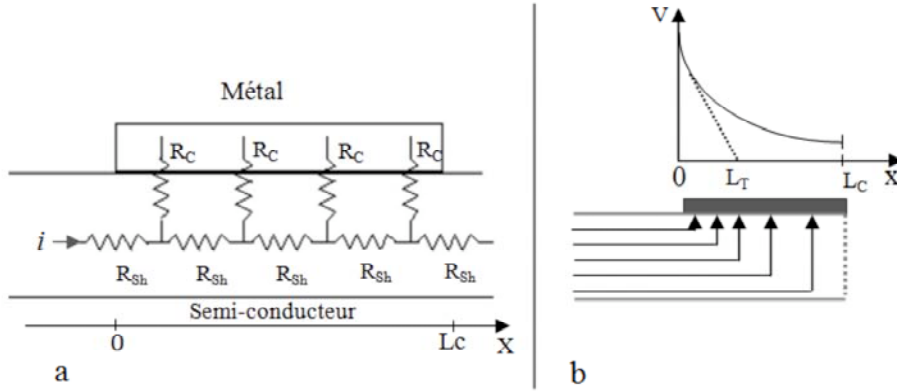


Figure IV.5 : a) modèle à résistance distribuée du contact ohmique, b) concentration des lignes de courant en début de contact.

La figure IV.5a représente le model quadripolaire à résistance distribuée du contact ohmique, similaire à celui de la ligne des télégraphistes. La distribution du potentiel sous le contact est donnée par [Berger72]:

$$V(x) = \frac{I \sqrt{R_{SH} \rho_C}}{W} \cdot \frac{\cosh\left[\frac{(L_C - x)}{L_T}\right]}{\sinh\left(\frac{L_C}{L_T}\right)}$$

**Equation IV.4**

Ce modèle fait intervenir, en plus de la résistance de contact, une résistance de fin de contact  $R_E$  qui caractérise la difficulté des lignes de courant à se repartir uniformément sur toute l'aire du contact.

La résistance de contact  $R_C$  est la résistance en début du contact où se concentrent la plus grande partie des lignes de courant ( $x \sim 0$ ):

$$R_C = \frac{V(0)}{I} = \frac{\rho_C}{L_T W} \coth\left(\frac{L_C}{L_T}\right)$$

**Equation IV.5**

La résistance de fin de contact  $R_E$  est déterminée pour  $x \sim L_C$ :

$$R_E = \frac{V(L_C)}{I} = \frac{\rho_C}{L_T W} \frac{1}{\sinh\left(\frac{L_C}{L_T}\right)} \quad \text{Equation IV.6}$$

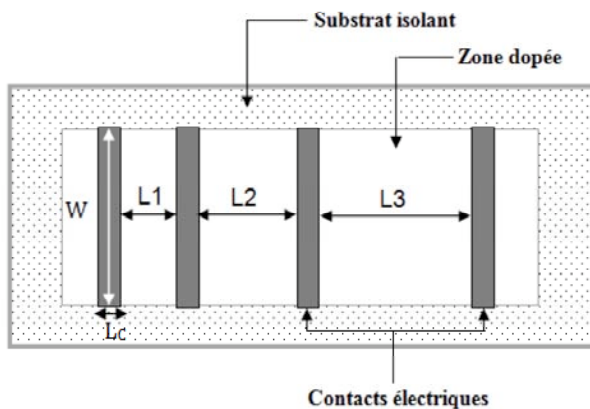
La résistance spécifique de contact est alors donnée par :

$$\rho_C = \frac{A_C \sqrt{R_C^2 - R_E^2}}{\arg ch\left(\frac{R_C}{R_E}\right)} \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2) \quad \text{Equation IV.7}$$

En pratique, la résistance de contact  $R_C$ , la résistance par carré du semi-conducteur  $R_{SH}$  et la résistance de fin de contact  $R_E$  sont déterminées par la méthode TLM “Transmission Line Model”.

#### II.1.2.2. La méthode TLM “Transmission Line Model”

La méthode TLM “Transmission Line Model” est la méthode couramment utilisée pour la caractérisation des performances électriques de contacts ohmiques sur semi-conducteurs. Par gravure ionique, on isole électriquement une zone rectangulaire du matériau dopée des bords de l'échantillon. Des contacts électriques de dimensions identiques ( $A_C = L_C \cdot W$ ) sont déposés parallèlement avec des espacements croissants entre eux (Figure IV.6). Il est important d'avoir un ordre de grandeur de la Longueur de Transfert  $L_T$  avant la conception du dispositif TLM. La connaissance de  $L_T$  permet de limiter les dimensions des contacts, une longueur de contact  $L_C$  au-delà de  $5L_T$  n'a plus d'effet sur la résistance du contact.



$L_1, L_2, L_3$  : espacement entre contacts  
 $W$  : Largeur du contact  
 $L_C$  : Longueur du contact

Figure IV.6 : Schéma d'une structure TLM

## Détermination de $R_C$ , $R_{SH}$ et $L_T$

On mesure la résistance globale entre les contacts consécutifs par la méthode de mesure quatre pointes. Deux pointes servent à injecter le courant pendant que les deux autres relèvent la différence de potentiel. La figure IV.7 montre que la résistance globale mesurée est la somme des résistances  $R_C$  des deux contacts supposées identiques et de la résistance du semi-conducteur entre contacts.

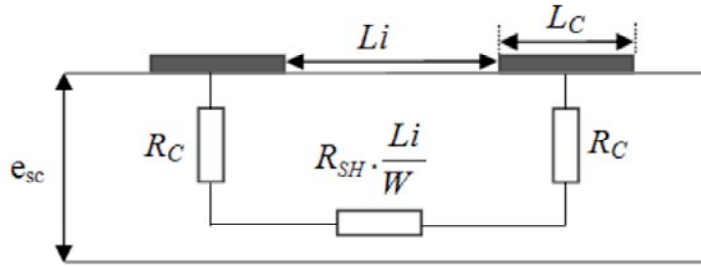


Figure IV.7 : Modélisation de la résistance entre deux contacts successifs.

$$R_i = R_{SH} \cdot \frac{Li}{W} + 2R_C \quad \text{Equation IV.8}$$

La figure IV.8 illustre l'évolution typique de la résistance globale  $R$  en fonction de la distance inter contact  $L$  dont l'équation est de la forme :

$$R(L) = \frac{R_{SH}}{W} \cdot L + 2R_C \quad \text{Equation IV.9}$$

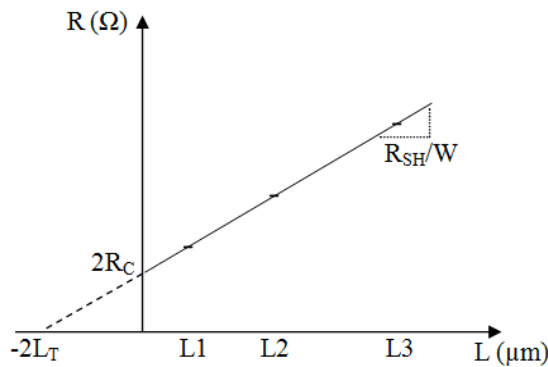


Figure IV.8 : Résistance en fonction de l'espacement des contacts d'une structure TLM

- \* La pente de la courbe vaut  $R_{SH}/W$
- \* L'ordonnée à l'origine vaut  $2R_C$ .
- \* L'extrapolation de la droite à  $R=0$  donne  $2L_T$ .

## Détermination de la résistance de fin de contact $R_E$

La résistance de contact est déterminée à l'aide de la méthode présentée sur la figure IV.9.

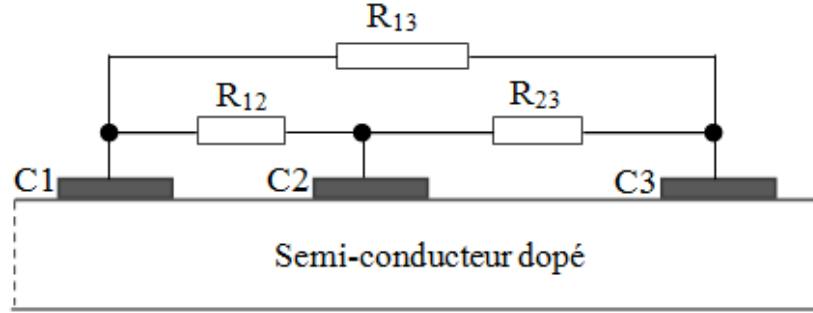


Figure IV.9 : Détermination de la résistance de fin de contact  $R_E$

On mesure les résistances “inter-contact”  $R_{12}$  et  $R_{23}$  et la résistance “extrat-contact”  $R_{13}$ . La résistance de fin de contact  $R_E$  peut être alors calculée par :

$$R_E = \frac{R_{12} + R_{23} - R_{13}}{2} \quad \text{Equation IV.10}$$

## II.2. Contacts ohmiques sur le diamant dopé au bore: Rappel des résultats

D’après l’équation IV.2, la résistance spécifique de contact d’une interface métal/semi-conducteur varie exponentiellement avec le facteur  $(\Phi_B/\sqrt{N})$ . Pour réduire  $\rho_c$ , il est nécessaire de réduire au maximum la hauteur de la barrière  $\Phi_B$  et d’augmenter le dopage  $N$  du semi-conducteur. La première condition est rarement réalisable dans le cas des semi-conducteurs grand gap, même pour les métaux à très faible travail de sortie. La seule solution réaliste d’obtenir un contact ohmique de façon reproductible consiste donc à doper fortement le semi-conducteur. Dans le cas du diamant, outre le surdopage, les méthodes de formation d’interface carbure [Muret99, Nakanishi94] et de défauts électriquement actifs sous le contact [Tachibana92] sont aussi employées pour réaliser des contacts de faible résistance spécifique.

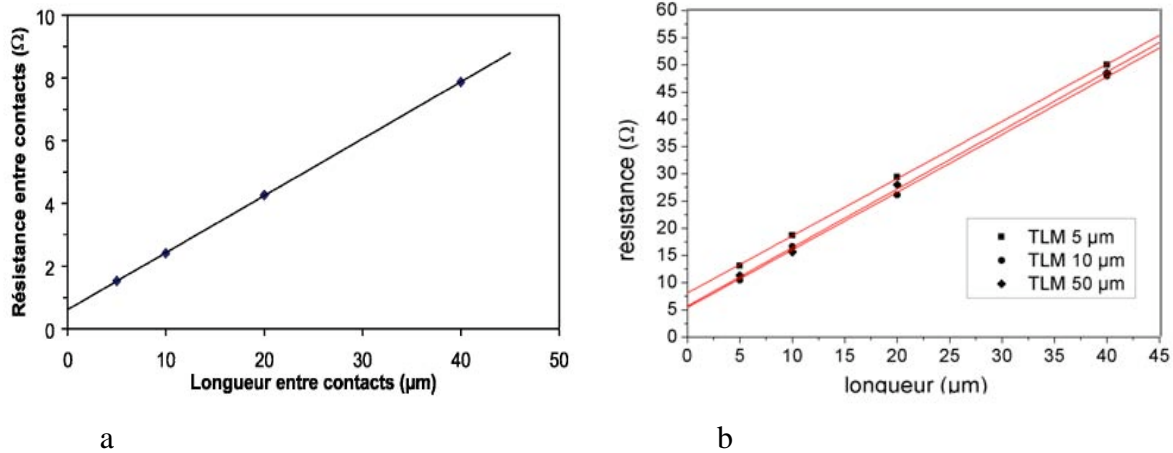
Deux technologies de contact ohmique Ti/Pt/Au et Si/Al, basées sur le principe de formation d’interfaces “carbure” TiC et SiC respectivement, ont été étudiées sur le diamant fortement dopé au bore ( $3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) par G. Civrac [Civrac09] dans le cadre de sa thèse.

Ces études ont permis de réaliser ces contacts avec des résistances spécifiques de contact très faible de l’ordre de  $10^{-5} \Omega.\text{cm}^2$ , compatible avec une utilisation en électronique de puissance. En effet, la résistance opposée au passage du courant par de tels contacts sera négligeable devant la résistance opposée par la zone de drift d’un éventuel composant haute tension.

Des caractérisations thermiques ont montré, en plus, ces contacts étaient stables en température, au moins jusqu'à 200 °C.

Les caractérisations mécaniques ont aussi permis de conclure une adhérence des contacts très satisfaisante, promue par leurs carbures respectifs.

La figure IV.10 présente les caractéristiques TLM des contacts étudiés. Ces contacts sont réalisés de façon reproductible aujourd'hui au laboratoire.



### II.3. Contacts ohmiques sur le diamant dopé au Phosphore

L'étude des contacts ohmiques sur le diamant de type n est encore amont vue les difficultés qui subsistent aujourd'hui dans l'élaboration de ce type de diamant performant. En effet, le phosphore, dopant le plus utilisé pour le dopage de type n du diamant, possède à la fois une solubilité limite très basse ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) dans le diamant qui empêche d'atteindre des forts dopages et une énergie d'activation très élevée qui rend quasiment impossible une conduction de type n à température ambiante.

#### II.3.1. Présentation des échantillons et réalisation du dispositif de test

Les échantillons de diamant utilisés dans cette étude sont élaborés par le laboratoire GEMaC (Meudon, France). Ils sont constitués d'une couche homoépitaxiale faiblement dopée au phosphore lors de la croissance CVD sur substrat HPHT Ib 111 de 2mm x 2 mm.

La Figure IV.10 présente le profil SIMS du phosphore dans l'échantillon étudié. L'épaisseur de la couche et la concentration du phosphore sont de l'ordre de 1µm et  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Avant tout process, l'échantillon de diamant subit un nettoyage chimique comprenant un bain successif de Trichloréthylène, d'Acétone et d'eau qui élimine les traces de graisses,

d'huiles, de particules, de composés organiques. Ensuite, un plasma oxygène permet d'éliminer l'hydrogène de surface inhérent à la croissance des couches de diamant par procédés CVD.

Dans cette étude, deux technologies de contact ont été à l'étude. La technologie Ti/Pt/Au, la plus utilisée dans la littérature, met en avance la formation de carbure de titane TiC par suite d'un recuit de l'interface Ti/diamant. Le carbure ainsi formé permet à la fois un abaissement considérable de la barrière et d'améliorer la tenue mécanique du contact. Le platine (Pt) constitue un rempart à la diffusion de l'or (Au) qui sert de couche d'encapsulation et facilite les futures opérations de bonding. Quand à la technologie Mg/Au, le magnésium est utilisé pour son travail de sortie faible ( $\Phi_m \sim 3,66$  eV) afin d'établir une barrière la plus faible possible, voire qu'il n'y ait plus de barrière. Mais, cette catégorie de contact ohmique dit "*contact froid*" est très peu fréquent.

Afin de réaliser le dispositif de test, deux barres rectangulaires "*barres TLM*" de la couche semi-conductrice sont isolées du reste de l'échantillon par gravure RIE/ICP Ar/O<sub>2</sub>. Des technologies de contacts Ti/Pt/Au (50/50/500 nm) et Mg/Au (50/200 nm) sont alors successivement déposés par évaporation thermique après photolithographie (technique de lift-off). Un nettoyage chimique a été effectué entre les deux dépôts et la métallisation Ti/Pt/Au a été recuite à 500°C pendant 1h sous atmosphère azote N<sub>2</sub> avant le dépôt du Mg/Au. Le contact Mg/Au n'a pas été recuit. La longueur de contact  $L_C$  des motifs TLM est de 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$  pour une largeur  $W$  de 75  $\mu\text{m}$ . L'espacement  $L$  entre contacts consécutifs varie de 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$  et 40  $\mu\text{m}$ . La figure IV.11 présente les motifs TLM réalisés.

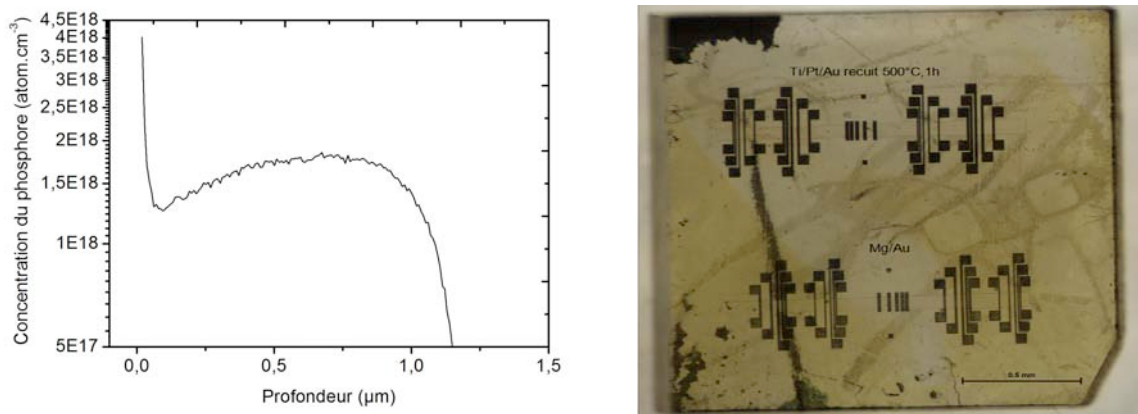


Figure IV.11 : Profil SIMS du phosphore et photographie des motifs TLM réalisés



## II.3.2. Caractérisation TLM

### II.3.2.1. Contact Ti/Pt/Au

La figure IV.12 présente les caractéristiques  $I$  (V) relevées à température ambiante entre contacts consécutifs des motifs TLM réalisés.

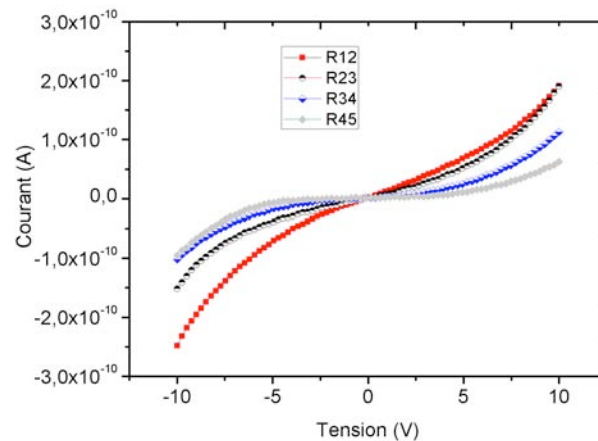


Figure IV.12 : Caractéristiques  $I$  (V) des motifs Ti/Pt/Au 10  $\mu\text{m}$

Vu le niveau des courants mesurés, la couche semi-conductrice est très résistive. Ce qui est tout à fait logique dans le diamant à température ambiante en raison de l'énergie d'activation du phosphore (0,6 eV) très élevée. Par ailleurs, les caractéristiques  $I$  (V) obtenues indiquent que la formation d'interface carbure ne suffit pas pour obtenir un contact ohmique sur un tel niveau de dopage  $n$  du diamant. Une étude similaire menée par *Téraj* *et al* sur le diamant dopé au phosphore à  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  avec un recuit du Ti à  $600^\circ\text{C}$  aboutit à un résultat identique [Teraji99].

### II.3.2.2. Contact Mg/Au

La figure IV.13 présente les caractéristiques  $I$  (V) relevées entre contacts consécutifs à température ambiante.

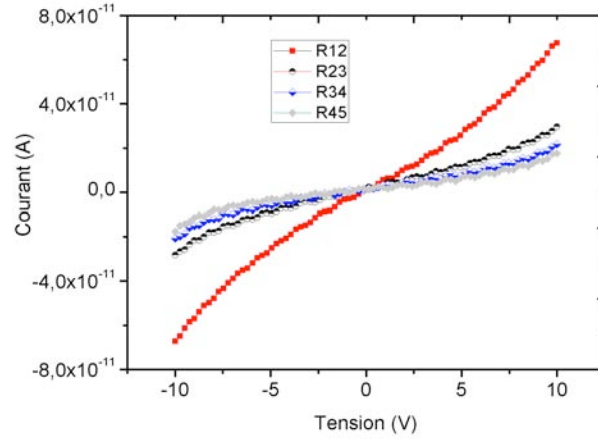


Figure IV.13: Caractéristiques  $I(V)$  des motifs Mg/Au  $10\ \mu\text{m}$

Les résultats obtenus sont similaires au cas du contact Ti avec un niveau de courant à un ordre de grandeur en dessous. Cette marge de résistivité est probablement due à la contribution du carbure dans le cas du contact Ti. Dans le cas de cette métallisation, nous avons constaté une dégradation des contacts avec le temps, probablement due à l'oxydation du Mg au contact de l'air.

### II.3.2.3. Extraction de la résistivité de contact

Nous avons effectué des mesures  $I(V)$  à un peu plus forte tension l'échantillon étant porté à  $200^\circ\text{C}$  (figure IV.14a). La caractéristique idéale d'un contact ohmique n'étant pas obtenue, la résistance totale entre contacts consécutifs a été extraite à partir de la région linéaire des caractéristiques  $I(V)$ . Les données ont été ensuite tracées en fonction de l'espacement des contacts sur la figure IV.14b.

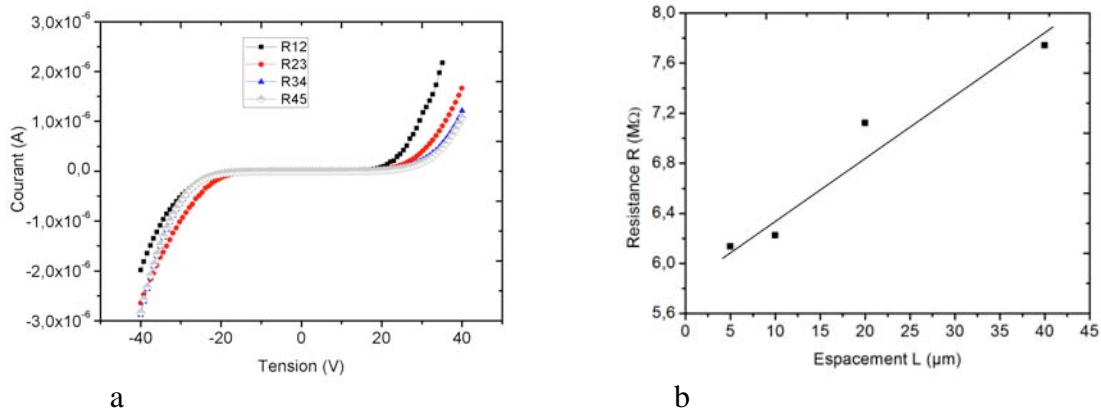


Figure IV.14: a) Caractéristiques  $I(V)$  des motifs TLM Ti/Pt/Au, b) Résistance entre contacts consécutifs en fonction de l'espacement à  $200^\circ\text{C}$ .

Une relation tout à fait linéaire n'est obtenue entre la résistance  $R$  et l'espacement des contacts  $L$ . La résistance par carrée de la couche  $R_{SH}$  extraite à partir de la courbe  $R(L)$  est de l'ordre de  $3,6 \text{ M}\Omega/\square$ . Dans ces conditions, il n'est pas pertinent de parler de résistivité de contact. Ces résultats montrent clairement qu'une couche aussi résistive ne permet pas la réalisation de contacts ohmiques.

## II.4. Conclusion partielle

Dans cette section, nous avons étudié l'influence de deux facteurs clés dans la formation de contact ohmique sur le diamant de type n, à savoir, la formation d'interface carbure dans le cas du contact Titane et l'utilisation de métaux à travail de sortie faible pour le contact Magnésium. L'analyse des résultats indique que les contacts réalisés ne sont pas ohmiques. Dès lors, le surdopage semble la seule solution indispensable à la formation de contact ohmique sur le diamant de type n tel que montré récemment par *Kato et al* à travers l'étude de contacts ohmiques Ti/Pt/Au sur le diamant fortement dopé au phosphore à  $1,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  permet d'obtenir une résistance spécifique de contact relativement faible ( $\rho_c \sim 2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) [Kato09]. Toute fois, la caractéristique I/V idéale d'un contact ohmique n'est pas obtenue.

## III. ETUDE ET REALISATION DE CONTACTS SCHOTTKY

### III.1. La barrière Schottky

Une jonction métal/semi-conducteur tire son effet redresseur de l'existence d'une barrière de potentiel électrostatique entre le métal et le semi-conducteur appelée barrière Schottky. Elle conditionne le mécanisme de transport de charges aux travers de l'interface. La réalisation d'une grande barrière de potentiel sur le semi-conducteur de base est préférable pour la mise en œuvre d'un contact Schottky de bonne qualité. Cependant, une grande hauteur de barrière peut s'avérer préjudiciable pour la tension seuil du composant réalisé. Il s'agit donc d'une question de compromis.

La barrière de potentiel définie par le modèle de Schottky correspond à une situation idéale. Elle ne tient pas compte des imperfections existantes à l'interface métal/semi-conducteur. En réalité, la notion d'états de surface du semi-conducteur est essentielle dans la description des propriétés électroniques d'une interface métal/semi-conducteur. La rupture de la périodicité du réseau cristallin génère des liaisons pendantes qui constituent des états

électroniques à la surface du matériau semi-conducteur. Ces états de surface peuvent fixer des atomes étrangers et conduire à une interface complexe avec le métal.

Aussi, la présence du métal introduit des états électroniques d'interface appelés MIGS (Metal-Induced Gap States) dans la bande interdite du semi-conducteur. La densité des MIGS est une propriété intrinsèque du semi-conducteur, le calcul de la hauteur de barrière de potentiel doit tenir compte de leur présence [Louis76, Terrsoff87]. A ces états électroniques intrinsèques, peuvent s'ajouter des états extrinsèques liés aux défauts d'impuretés.

Par conséquent, les valeurs de la barrière de potentiel effective pour les contacts métal/semi-conducteur sont différentes de celles prévues par le modèle de Schottky.

La présence des états d'interface entraîne l'apparition d'une couche interfaciale de dimension atomique  $\delta_i$  transparente aux porteurs de charge mais peut présenter un potentiel [Cowley65].

Dans ce modèle, la conséquence sur le diagramme de bande d'un contact métal/semi-conducteur est représentée sur la figure IV.15.

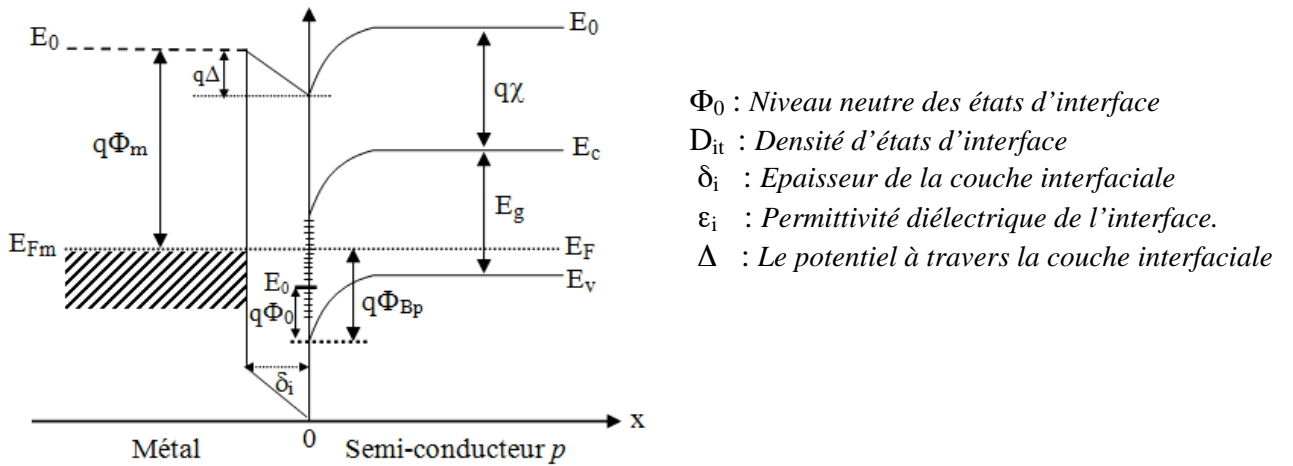


Figure IV.15: Diagramme de bande d'un contact métal/semi-conducteur p dans le cas d'une couche interfaciale de dimension atomique [Cowley65]

Pour une distribution continue d'états d'interfaces de type accepteurs de densité constante  $D_{it}$  à la surface du semi-conducteur caractérisée par un niveau neutre  $E_0$ , la charge d'interface par unité de surface  $Q_{it}$  est :

$$Q_{it} = -qD_{it}(q\Phi_{Bp} - q\Phi_0)$$

En l'absence de tous effets de charges d'espace dans la couche interfaciale, il se développe une charge équivalente opposée à la surface du métal :

$$Q_m = -Q_{it}$$

D'après le théorème de Gauss à la surface du métal, le potentiel  $\Delta$  à travers la couche interfaciale est :

$$\Delta = -\frac{\delta_i Q_m}{\varepsilon_i} \quad (1)$$

L'inspection du diagramme de bande à l'équilibre thermodynamique permet aussi d'écrire :

$$\Delta = \Phi_m - (E_g + \chi - \Phi_{Bp}) \quad (2)$$

L'égalité des deux relations (1) et (2) donne :

$$(1 + \frac{q^2 \delta_i}{\varepsilon_i} D_{it}) \Phi_{Bp} = E_g + \chi - \Phi_m + \frac{q^2 \delta_i}{\varepsilon_i} D_{it} \Phi_0$$

Posons  $S_\Phi$  la quantité contenant toutes les propriétés de la couche interfaciale :

$$S_\Phi = \frac{1}{1 + \frac{q^2 \delta_i}{\varepsilon_i} D_{it}}$$

La hauteur de la barrière pour ce modèle est de la forme :

$$\Phi_{Bp} = S_\Phi [E_g - (\Phi_m - \chi)] + (1 - S_\Phi) \Phi_0 \quad \text{Equation IV.11}$$

Par analogie avec un semi-conducteur de type n, on obtient :

$$\Phi_{Bn} = S_\Phi (\Phi_m - \chi) + (1 - S_\Phi) (E_g - \Phi_0) \quad \text{Equation IV.12}$$

S'il y a très peu d'états d'interface c'est-à-dire  $D_{it}$  tend vers 0 alors  $S_\Phi$  tend vers 1, on retrouve la barrière de potentiel prévue par le modèle de Schottky pour un contact métal/semi-conducteur redresseur idéal. Dans la littérature, ce modèle semble être plus convenable pour l'étude des contacts redresseurs métal/diamant.

Pour le diamant, le niveau neutre  $\Phi_0$  est 1,4 eV au-dessus de la bande de valence ( $E_v$ ) [Cracium04] et  $S_\Phi$  est un facteur dépendant de la couche interfaciale.

## III.2. Caractéristiques électriques

### III.2.1. Caractéristique courant-tension

#### ◆ Polarisation directe

Le courant dans une structure Schottky sous polarisation directe est dû essentiellement au passage des porteurs majoritaires du semi-conducteur vers le métal. A l'interface, il est conditionné par l'émission thermoionique par dessus la barrière de potentiel. Dans ces conditions, la caractéristique  $I(V)$  de la structure est décrite par la loi :

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad \text{Equation IV.13}$$

$J_s$  est le courant de saturation défini par :

$$J_s = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) \quad \text{Equation IV.14}$$

Avec :  $n$  facteur d'idéalité ( $n=1$  cas idéal)

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} : \text{Constante de Richardson } (90 \leq A \leq 96 \text{ A/cm}^2 \text{K}^2 \text{ pour le diamant})$$

Le facteur d'idéalité  $n$  rend compte des mécanismes de transport autre que l'effet thermoionique qui peuvent apparaître dans un contact Schottky tels l'effet tunnel à basses températures et les courants de génération-recombinaison dans la zone de charge d'espace dans l'éventualité d'existence de centres de recombinaison dans la bande interdite du semi-conducteur.

#### ◆ Polarisation inverse

L'étude d'une structure Schottky sous polarisation inverse permet de juger le niveau des courants de fuite inverses ainsi que l'importance des tensions inverses qui pourront être appliquées au composant. La densité de courant délivré par une diode Schottky sous polarisation inverse est le courant de saturation  $J_s$ . En pratique, il augmente avec l'abaissement de la barrière effective dû à la force image sous l'action du champ électrique appliqué à la structure. L'abaissement de la barrière Schottky est donné par :

$$\Delta\Phi_B = \sqrt{\frac{qE_m}{4\pi\epsilon_s}} \quad \text{Equation IV.15}$$

Avec  $E_m$  le champ maximal à l'interface

Le courant inverse de la diode peut alors s'écrire :

$$J_R = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{B0}}{kT}\right) \exp\left(\sqrt{\frac{qE_m}{4\pi\epsilon_s}}\right) \quad \text{Equation IV.16}$$

Avec  $\Phi_{B0}$  la barrière de potentiel à champ électrique nul

Cependant, les niveaux du courant inverse observés dans les dispositifs Schottky grand gap sont bien supérieurs. Une bonne compréhension de l'excès de courant inverse dans les diodes Schottky grand gap à basse température doit tenir compte de la contribution de l'effet tunnel. Dans la littérature, le modèle de l'effet thermoionique assisté par effet tunnel (TFE) semble le plus utilisé pour décrire l'évolution des courants inverses des diodes Schottky SiC et diamant [Hatakeyama02, Umezawa06] :

$$J_R = \frac{A^* T q E_m}{k} \sqrt{\frac{\pi}{2mkT}} \exp\left[-\frac{q}{kT} \left(\Phi_{B0} - \sqrt{\frac{qE_m}{4\pi\epsilon_s}}\right) - \frac{q(\hbar E_m)^2}{24m(kT)^2}\right] \quad \text{Equation IV.17}$$

Le claquage de la jonction se produit après une certaine valeur du champ électrique appliqué à la structure. Au-delà de cette valeur du champ appelée "*Champ critique*"  $E_c$ , il y a une multiplication de porteurs de charge par le phénomène d'avalanche qui provoque une augmentation brutale du courant inverse.

### III.2.2. Caractéristique capacité-tension

L'évolution de la capacité en fonction de la polarisation d'une diode Schottky p, dans le cas d'un dopage uniforme et en l'absence de niveaux pièges, est décrite par la loi :

$$C = \frac{\epsilon_{sc} S}{W} = S \cdot \left[ \frac{q\epsilon_0\epsilon_r(N_A - N_D)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot (V_{bi} + V)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Equation IV.18}$$

Avec  $S$  : Surface du contact Schottky.

$V_{bi}$  : Tension de diffusion.

$V$  : Tension de polarisation.

$N_A - N_D$  : dopage effectif du semi-conducteur tenant compte des compensations.

On peut exprimer la fonction  $\frac{1}{C^2}$  par :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_r S^2 (N_A - N_D)} V + \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_r S^2 (N_A - N_D)} V_{bi} \quad \text{Equation IV.19}$$

La fonction  $\frac{1}{C^2} = f(V)$  est une droite dont la pente permet d'extraire la concentration ( $N_A - N_D$ ) des dopants ionisés et l'ordonnée à l'origine d'accéder à la tension de diffusion  $V_{bi}$ . Il est possible alors de remonter à la valeur de la barrière de potentiel  $\Phi_B$  selon la relation :

$$q\Phi_B = qV_{bi} + kT \ln\left(\frac{N_v}{N_A - N_D}\right) \quad \text{Equation IV.20}$$

### III.3. Choix du métal et effet du traitement de surface du diamant

Pour réaliser un contact redresseur (Schottky) de bonne qualité sur le diamant, il est indispensable de trouver d'abord le métal convenable. Le bon métal est caractérisé par les propriétés essentielles suivantes:

- (1) Il doit avoir une bonne adhérence sur le diamant afin d'assurer une bonne tenue mécanique au contact formé pour la réalisation de futurs bonding et packaging.
- (2) L'interface Métal/diamant doit présenter une hauteur de barrière ( $\Phi_B$ ) assez élevée pour minimiser les courants inverses du dispositif et assurer le transport de charges par effet thermoïnique.
- (3) Pour les applications hautes températures ( $> 400^\circ\text{C}$ ), une interface de grande stabilité thermique est indispensable.
- (4) Le métal doit induire un minimum de défauts d'interface qui pourraient contribuer à dégrader les caractéristiques de la diode.

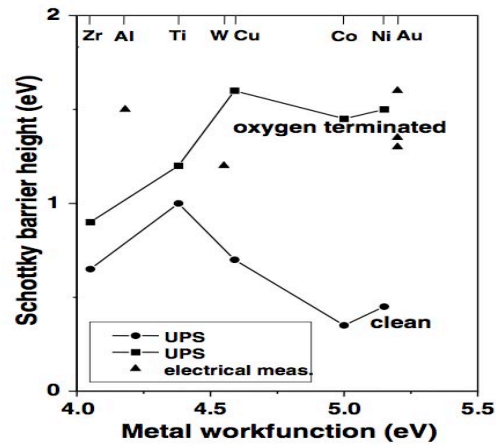
Par ailleurs, la nature des surfaces utilisées dans le cas spécifique du diamant CVD joue un rôle important dans la réalisation des dispositifs à base de diamant. La présence d'éléments chimiques autres que le carbone en surface du diamant modifie les propriétés électroniques de la surface, notamment la position du niveau de fermi ( $E_F$ ) et l'affinité électronique ( $\chi$ ). Cette dernière grandeur nous intéresse particulièrement car elle contribue à définir le paramètre clé d'un contact Schottky: la hauteur de la barrière de potentiel. Des études menées en 2004 par Muret et al. sur différentes natures de surface du diamant homoépitaxial orienté (100) ont montré que, contrairement à la surface hydrogénée ( $\chi \sim -0,9$  eV), la surface neutre ( $\chi \sim 0,9$



eV) et la surface oxygénée ( $\chi \sim 1,0$  eV) sont favorables à la réalisation de contact Schottky [Muret04].

Metal	$\phi_M$ (eV)	Metal	$\phi_M$ (eV)	Metal	$\phi_M$ (eV)
Ag	4.63	Ga	4.32	Pd	5.41
Al	4.17	Hf	3.9	Pt	5.55
Au	5.38	Hg	4.475	Re	4.72
Ba	2.52	In	4.09	Rh	4.98
Be	4.98	Ir	5.46	Ru	4.71
Bi	4.34	K	2.29	Sb	4.63
Ca	2.87	Mg	3.66	Sm	2.7
Cd	4.08	Mn	4.1	Sn	4.42
Co	5.0	Mo	4.57	Ta	4.30
Cr	4.5	Nb	4.33	Tb	3.0
Cs	1.95	Ni	5.20	Ti	4.33
Cu	4.76	Os	5.93	W	4.61
Fe	4.74	Pb	4.25	Zn	3.63

a



b

Figure IV.16 :a) Quelques métaux et travaux de sortie [Adachi05], b) Barrière de potentiel pour différentes natures de surface du diamant [Werner03]

### III.4. Contacts Schottky sur diamant dopé au bore

#### III.4.1. Objectifs du travail

L'étude des contacts redresseurs sur le diamant bute sur la difficulté de trouver une métallisation qui présente à la fois une grande hauteur de barrière Schottky, une bonne adhérence et une interface thermiquement stable avec le diamant. Dans ce travail, le tungstène W, l'aluminium Al, le nickel Ni et le chrome Cr sont à l'étude. Les différents métaux sont déposés en contacts Schottky sur une même couche de diamant faiblement dopée au bore suivant un procédé technologique identique. Cette solution permet de s'affranchir des problèmes de reproductibilité des couches de diamant obtenue par CVD (densité de dislocations, dopage, épaisseur...). Ainsi, les caractéristiques obtenues pourront être plus facilement corrélées aux métaux.

Les contacts sont alors évalués par des tests électriques et mécaniques. Les caractéristiques I/V, la résistance série et la stabilité thermique des dispositifs sont analysées dans la gamme de 25°C à 350°C. Les tests de la tenue mécanique des contacts sont effectués par la technique de nanorailage.

### III.4.2. Présentation des échantillons et réalisation du dispositif de test

Les échantillons sont réalisées dans les réacteurs de croissance du LSPM. Sur un substrat diamant synthétique HPHT Ib (100) de 3 mm x 3 mm, deux couches de diamant de type p ont été déposées par CVD. Avant le dépôt, le substrat a subi, en plus du nettoyage chimique classique permettant d'éliminer toutes traces de contaminants métalliques et organiques, un prétraitement par plasma  $H_2/O_2$  dont les bénéfices sont démontrés dans le cas de la croissance de films épais [Tallaire04]. Une première couche de 6  $\mu m$  d'épaisseur fortement dopée a d'abord été épitaxiée en utilisant une faible densité de puissance micro-onde ( $50 W.cm^{-3}$ , 2000 ppm de  $(B/C)_{gaz}$ ) de manière à atteindre la transition métallique. Une deuxième couche de faible dopage a ensuite été déposée à forte densité de puissance ( $100 W.cm^{-3}$ ) avec un rapport  $(B/C)_{gaz}$  de quelques ppm de manière à limiter autant que possible le dopage. La figure IV.17 présente le profil SIMS de la concentration de bore des zones fortement dopée  $p^+$  (6  $\mu m$ ,  $[B] \sim 4.10^{20} cm^{-3}$ ) et faiblement dopée  $p^-$  (1  $\mu m$ ,  $[B] \sim 3.10^{17} cm^{-3}$ ).

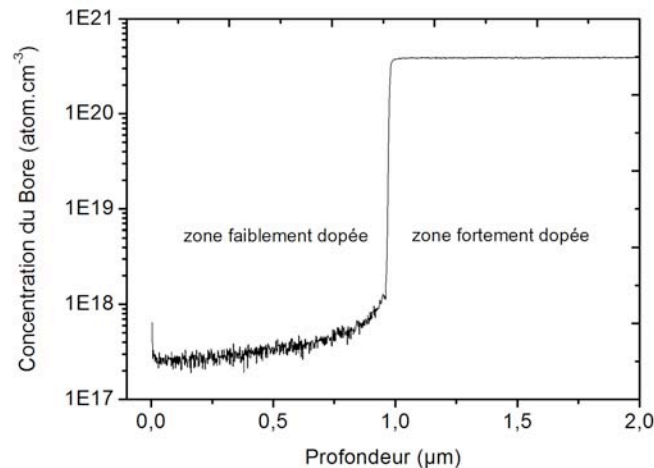


Figure IV.17 : Profil SIMS de l'échantillon B52

Au moyen d'une gravure RIE/ICP au plasma  $O_2$ , une zone centrale de 2 mm x 2 mm de la couche faiblement dopée est isolée des bords de l'échantillon. Le contact ohmique est ensuite réalisé par dépôt de Ti/Pt/Au (50/50/500 nm) sur la couche  $p^+$  autour du mesa ainsi isolé. Une distance de 50  $\mu m$  est gardée entre le contact ohmique et les flans de gravure mesa. Le contact obtenu est alors recuit sous atmosphère contrôlée (Azote) à 500°C pendant 1h. Des contacts Schottky circulaires de 100  $\mu m$  de diamètre sont alors déposés sur la zone  $p^-$  centrale par photolithographie (Technique de lift-off) après traitement de surface à l'oxygène  $O_2$ . Le Ni et le Cr sont déposés par évaporation thermique, le W et Al par pulvérisation. Les

opérations de photolithographie consécutives sont séparés par un nettoyage chimique à l'acétone, trichloréthylène, puis traitement de surface par plasma  $O_2$  afin d'éliminer toute trace de contaminants liés à l'opération précédente. La figure IV.18 présente le dispositif réalisé.

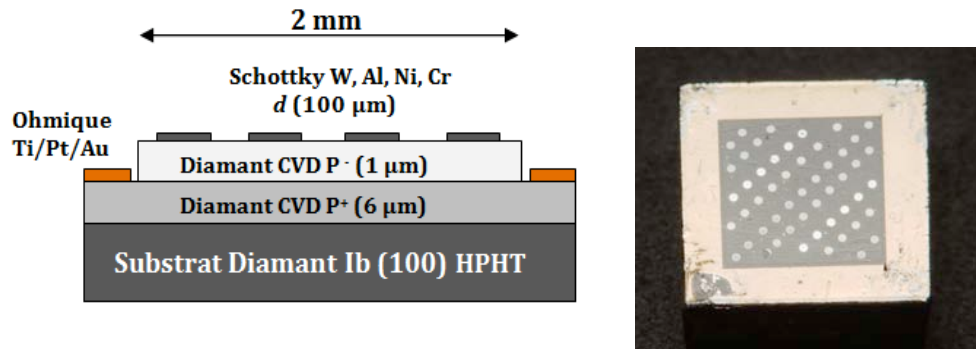


Figure IV.18 : Vue en coupe et photographie du dispositif réalisé sur l'échantillon B52.

### III.4.3. Caractérisations électriques

L'ensemble des acquisitions  $I(V)$  a été réalisé à l'aide d'une station sous pointes *KARL SUSS PA200* associé à une alimentation DC de type Agilent HP4142B moyenne puissance piloté par un PC à partir du logiciel de caractérisation des semi-conducteurs Metric ICS (*Iterative Characterization Software*). Le pont HP4142B peut fonctionner soit en source de tension (de -200 V à +200 V) et mesurer un courant, soit en source de courant (de -1000 mA à +1000 mA) et mesurer une tension. Les contacts électriques sont pris directement sur les bornes métalliques du composant à l'aide de deux pointes (en tungstène) du testeur. En polarisation directe de la diode, la tension positive est appliquée sur le contact ohmique pendant que le contact Schottky est relié à la masse GND. Pour obtenir une caractéristique  $I(V)$  complète (courant direct et inverse), nous effectuons un balayage en tension de -5V à +5V.

#### III.4.3.1. Contact Tungstène W

Sur les 15 diodes réalisées, une caractéristique  $I(V)$  typique relativement homogène a été mesurée sur une dizaine. Les autres présentaient un caractère pratiquement resistif probablement lié aux dislocations dans le matériau. La figure IV.19 présente l'évolution de la caractéristique  $I(V)$  dans la gamme de température RT-250°C.

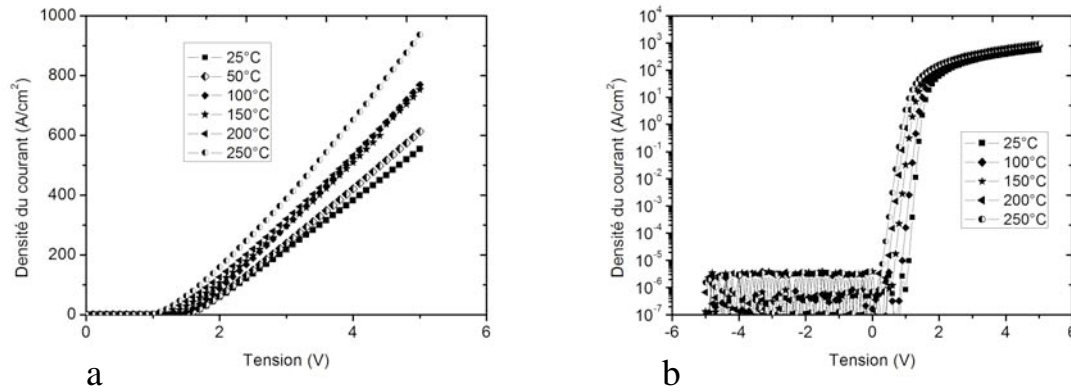


Figure IV.19: Evolution de la caractéristique I/V de contact W/diamant entre RT et 250°C

Sur la figure IV.19a une augmentation de la densité de courant direct de 550  $A/cm^2$  à près de 1000  $A/cm^2$  sous une polarisation de 5 V peut être observée. Le taux d'ionisation faible des dopants dans le diamant à cause de leur énergie d'activation élevée (bore  $\sim 0,37$  eV) rend le diamant peu conducteur à température ambiante. Plus la température augmente, plus la fraction des dopants ionisés est élevée et plus le diamant devient conducteur. Ainsi, les hautes températures favorisent de fortes densités de courant et un abaissement du seuil de mise en conduction des dispositifs. La tension seuil  $V_{th}$  du dispositif initialement à 1,5 V est réduite à 1 V à 250°C.

Le niveau des courants de fuite reste faible et nettement stable dans la gamme de température d'étude (figure IV.19b). Le facteur de redressement à  $\pm 5$  V vaut  $10^9$  à température ambiante. Une barrière Schottky  $\Phi_B \sim 1,67$  eV et un facteur d'idéalité  $n \sim 1,14$  ( $n=1$  cas idéale) sont également extraits des courbes  $I(V)$  à température ambiante. Le facteur d'idéalité  $n$  très proche de l'unité et la bonne concordance entre la barrière de Schottky expérimentale et la valeur théorique calculée à partir du modèle de Schottky (1,84 eV) indiquent une bonne qualité de l'interface w/diamant formée.

#### III.4.3.2. Contact Aluminium Al

Sur les 12 diodes réalisées, seulement 4 diodes ont été exploitables avec une caractéristique  $I(V)$  relativement homogène. La majorité des dispositifs (8/12) ont présenté un caractère totalement resistif ou des courants inverses excessivement élevés. La figure IV.20 présente l'évolution de la caractéristique  $I(V)$  dans la gamme de température RT-300°C.

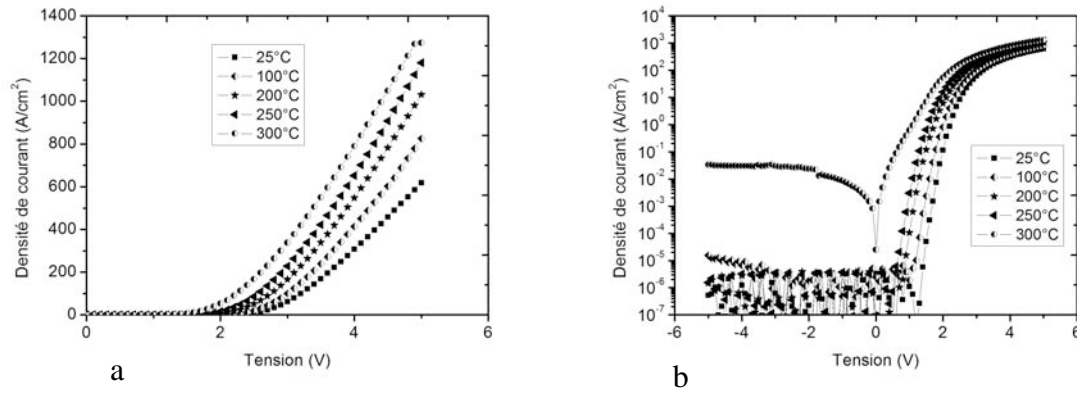


Figure IV.20 : Evolution de la caractéristique I/V de contact Al/diamant entre RT et 300°C

Des densités de courant direct de 600 A/cm<sup>2</sup> à 1300 A/cm<sup>2</sup> sont mise en évidence sous une polarisation de 5V avec un seuil de mise en conduction  $V_{th}$  proche de 2,5 V et un facteur de redressement de  $10^9$  à  $\pm 5$  V à RT (figure IV.20b). La barrière de potentiel Schottky  $\Phi_B$  et le facteur d'idéalité  $n$  extraits de la caractéristique  $I(V)$  à température ambiante sont 1,31 eV et 2,32 respectivement. L'écart important entre la valeur expérimentale et théorique 2,28 eV de la barrière Schottky calculée à partir du modèle de Schottky et le facteur d'idéalité  $n$  très supérieur à l'unité indique la présence de charges d'interface et de phénomènes parasites à l'interface Al/diamant dont les conséquences sur la stabilité du contact seront discutées plus loin.

Par ailleurs, le contact reste stable sous polarisation inverse avec des niveaux de fuite faibles jusqu'à 300°C à partir de laquelle, on peut remarquer une augmentation des courants inverses de 3 ordres de magnitude (figure IV.20b). Une telle dégradation brusque des propriétés inverses du contact due à l'effondrement de la barrière de potentiel Schottky peut-être expliquée par la formation d'une interface carbure entre l'aluminium et le diamant. En effet, l'aluminium est un métal reconnu pour réagir facilement avec le diamant en température pour former le carbure d'aluminium  $Al_4C_3$ . Les travaux de *Muret et al* montrent qu'une dizaine de nanomètre de ce carbure interfacial suffit en général pour changer le mécanisme de transport de charges dans les contacts Schottky Al/diamant [Wade06].

#### III.4.3.3. Contact Chrome Cr

Sur les 13 diodes réalisées, près de la moitié (6/13) a été exploitable avec une caractéristique  $I(V)$  relativement homogène. De façon générale, ces contacts Cr présentaient des niveaux de fuite élevés par rapport aux autres métaux. La figure IV.21 présente l'évolution de la caractéristique  $I(V)$  de la diode ayant produit le meilleur caractère redresseur dans la gamme de température RT-350°C.

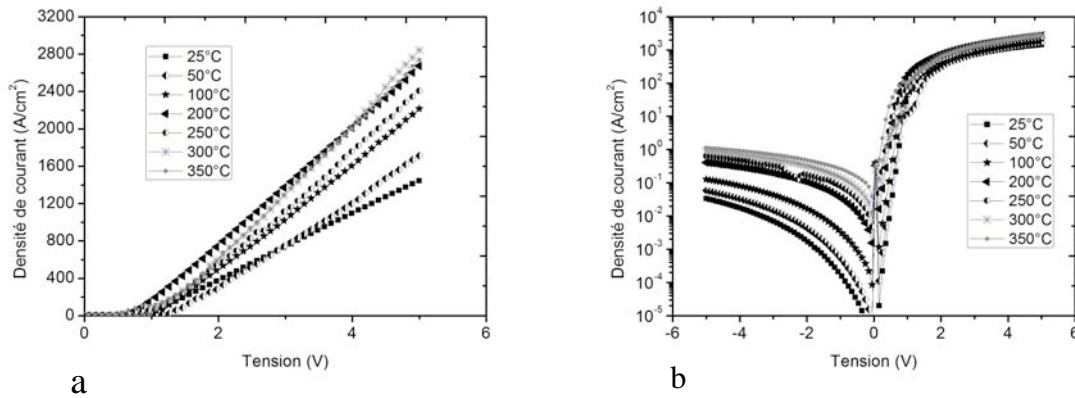


Figure IV.21 : Evolution de la caractéristique I/V de contact Cr/diamant entre RT et 350°C.

Le dispositif présente des fortes densités de courant allant de 1400 A/cm² jusqu'à 3800 A/cm² à 300°C avec un seuil de mise en conduction  $V_{th} \sim 1V$  bien faible à RT. Mais, la caractéristique  $I(V)$  du contact montre une évolution chaotique en température comme on peut le voir sur la figure IV.21a. Ce comportement a été commun à la plupart des contacts Cr que nous avons testés. Par ailleurs, la hauteur de barrière expérimentale à RT vaut 0,73 eV très faible par rapport à la valeur théorique 1,95 eV attendue et le facteur d'idéalité  $n$  de 2,33 est très éloigné de 1. Ces paramètres indiquent l'existence d'une importante densité de défauts à l'interface Cr/diamant. Une telle hauteur de barrière induit manifestement une augmentation rapide des courants inverses avec la polarisation et leur activation importante en température (figure IV.21b). Ces limitations rendent le contact Cr/diamant inapproprié aux applications haute température.

#### III.4.3.4. Contact Nickel Ni

La moitié des contacts Ni (6/12) a donné un caractère redresseur. Le contact a été évalué dans la gamme de température RT-350°C (Figure IV.22).

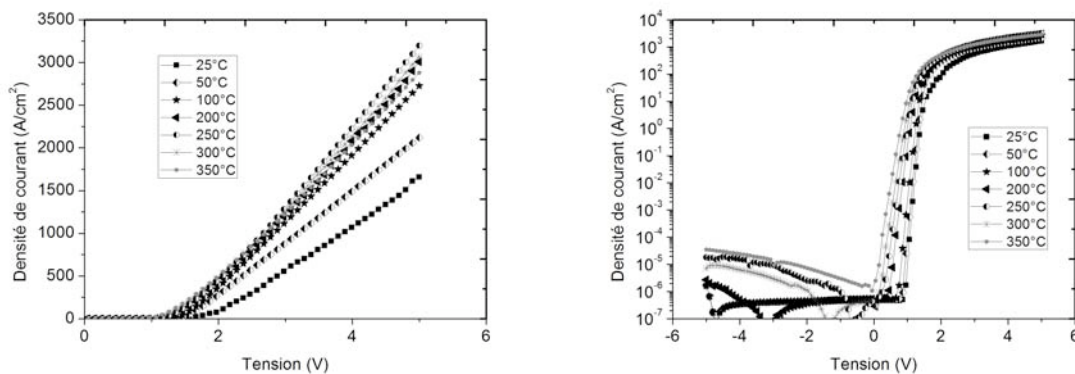


Figure IV.22 : Evolution de la caractéristique I/V de contact Ni/diamant entre RT et 350°C.



Le contact Ni débite de très fortes densités de courants, de  $1600 \text{ A/cm}^2$  à  $3200 \text{ A/cm}^2$ , nettement plus élevées que les autres contacts étudiés. L'évolution des densités de courant en température peut-être discutée en deux phases distinctes selon la compétition entre l'activation des dopants et la chute de la mobilité. Une première phase entre RT et  $250^\circ\text{C}$  où l'ionisation thermique progressive des dopants l'emporte sur la chute de la mobilité. Le niveau des courants dans le dispositif augmente donc et atteint un maximum de  $3,2 \text{ kA/cm}^2$  à  $250^\circ\text{C}$  correspondant au point d'ionisation complète des dopants. Au delà de  $250^\circ\text{C}$ , tous les dopants étant ionisés dans cette seconde phase, le niveau des courants débités est gouverné par la mobilité qui chute avec la température.

D'un autre côté, outre une faible tension seuil  $v_{th} \sim 1,7 \text{ V}$  et un bon facteur de redressement de  $10^{10}$  à  $\pm 5 \text{ V}$ , le niveau des courants inverses et l'activation thermique des fuites dans le contact Ni/diamant restent très faibles dans la gamme de température d'étude.

La détermination expérimentale donne un facteur d'idéalité  $n \sim 1,16$  très proche de l'unité et une barrière de potentiel  $\Phi_B$  de  $1,57 \text{ eV}$  en bon accord avec la valeur théorique  $1,55 \text{ eV}$  attendue.

#### III.4.3.5. Tenue en tension

Les mesures de claquage des dispositifs ont été réalisées dans le fluor inerte FC40 pour éviter le renforcement de champ en bordure de contact qui conduirait à un claquage prématuré du dispositif. Une tension critique au claquage  $V_{BR}$  de  $50 \text{ V}$ ,  $55 \text{ V}$  et  $70 \text{ V}$  est atteinte respectivement pour le contact Ni, Cr et Al sur la figure IV.23a. Il est difficile d'établir une corrélation entre la nature du métal et la limite de claquage des dispositifs étant donné l'incertitude sur l'homogénéité de la couche active (épaisseur, dopage, densité de dislocations).

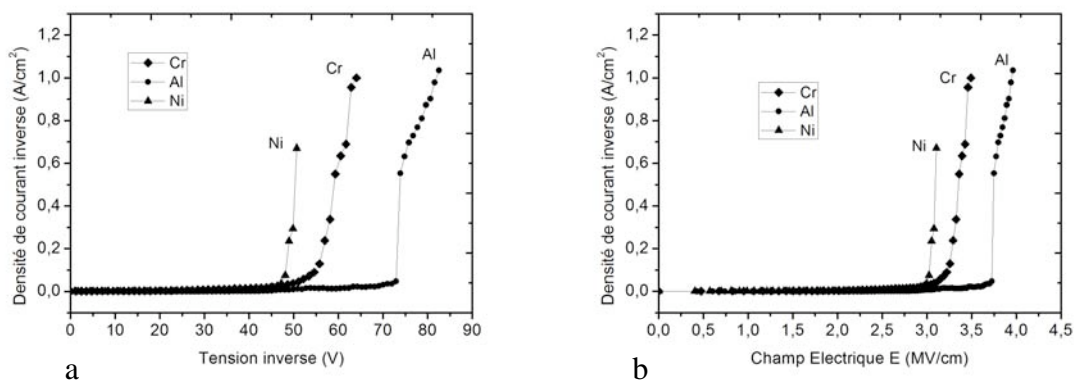


Figure IV.23: Densité de courant inverse en fonction de : a) tension inverse, b) champ électrique

Si l'on considère une répartition triangulaire du champ électrique dans la couche active uniformément dopée, la tension de claquage ( $V_{BR}$ ) et le champ électrique correspondant ( $E_{MAX}$ ) pour un composant de puissance unipolaire peuvent être reliés par l'expression suivante [Tolbert03]:

$$V_{BR} \approx \frac{\epsilon_s \cdot E_{MAX}^2}{2qN_A} \quad \text{Equation IV.21}$$

Où  $\epsilon_s$  est la constante diélectrique ( $F/cm^2$ ),  $q$  la charge élémentaire (C),  $N$  le dopage de la couche active (couche p<sup>-</sup>). A partir de l'équation IV.21, les caractéristiques inverses sont tracées en fonction du champ électrique (Figure IV.22b). Un champ maximal de 3,75 MV/cm est obtenu pour le contact Al au claquage. Ce résultat est très intéressant car représente l'état de l'art actuel des diodes Schottky à base de diamant.

#### III.4.3.6. Evaluation de la stabilité thermique des contacts

La stabilité thermique des contacts a été évaluée dans la gamme de température RT- 350°C au regard des variations du facteur d'idéalité  $n$  et de la barrière de potentiel Schottky  $\Phi_B$ . Pour accéder aux grandeurs  $\Phi_B$  et  $n$ , on représente d'abord la courbe  $I(V)$  en direct en régime logarithmique pour chaque température. Puis, à la région linéaire de la courbe avant le coude de la tension, on ajoute une courbe de tendance linéaire dont l'extrapolation à zéro volt (0 V) permet d'extraire le courant de saturation  $J_s$  et dont la pente  $a$  permet de calculer le facteur d'idéalité  $n$ . La méthode est présentée sur la figure IV.24.

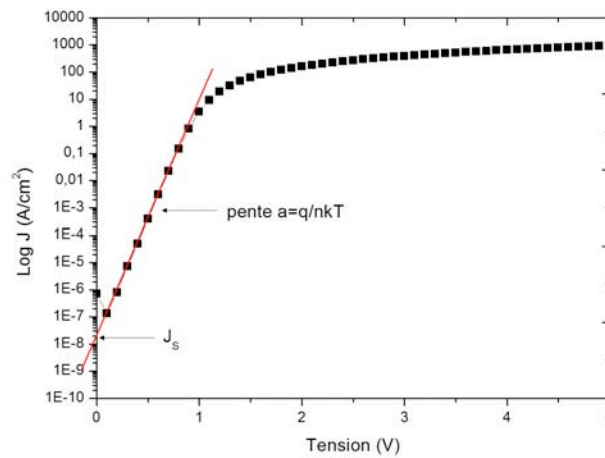


Figure IV.24 : Détermination expérimentale de  $J_s$  et du facteur d'idéalité  $n$

Ainsi pour chaque température, on détermine  $J_s$  et  $n$ . On a :



$$n = \frac{q}{kT} \cdot \frac{1}{a}$$

Equation IV.22

La barrière de potentiel  $\Phi_B$  est alors calculée selon l'expression suivante dérivée d'équation IV.14:

$$\Phi_B = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{A^* T^2}{J_s} \right)$$

Equation IV.23

$A^*$  Constante de Richardson ( $90 \leq A \leq 96 \text{ A/cm}^2 \text{K}^2$  pour le diamant)

Les valeurs expérimentales déterminées pour chaque métal sont représentées en fonction de la température sur la figure IV.25.

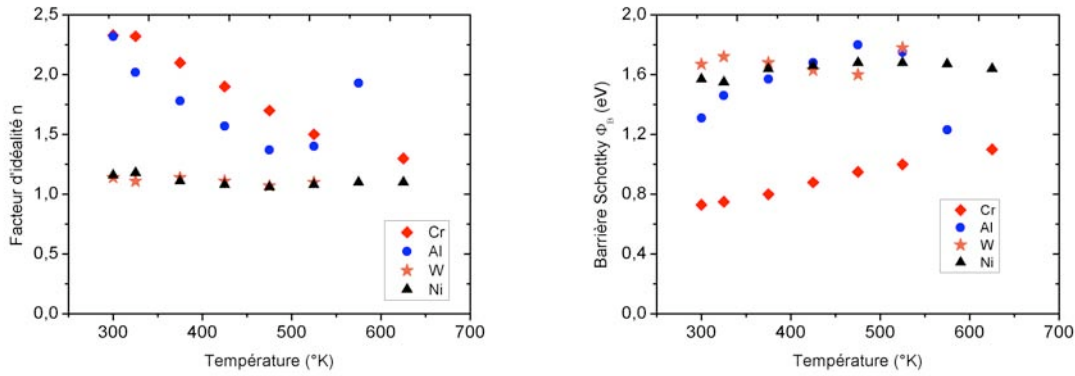


Figure IV.25: Evolution des grandeurs  $n$  et  $\Phi_B$  en fonction de la température

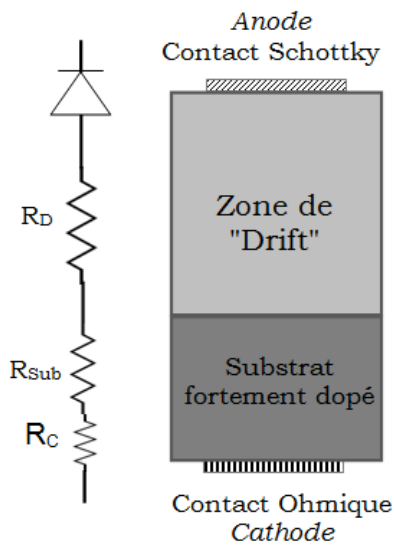
Le facteur d'idéalité  $n$  des contacts W et Ni reste quasiment insensible à une augmentation de la température. Sa valeur étant très proche de 1, on peut dire que le mécanisme de transport de charges dans ces contacts reste essentiellement de l'effet thermoionique. De plus, la stabilité de la barrière Schottky indique une réactivité chimique thermique négligeable des interfaces W/diamant et Ni/diamant dans cette plage de température.

Cependant, le facteur d'idéalité  $n$  très supérieur à 1 dans les contacts Cr et Al implique d'autres mécanismes de transport à l'interface Cr/diamant et Al/diamant en plus de l'effet thermoionique. En effet, les processus d'émission tunnel et de génération-recombinaison peuvent apparaître dans le contact Schottky dans l'éventualité de défauts distribués sous le contact et de centres de recombinaison dans la zone de charge d'espace. La diminution du facteur d'idéalité  $n$  avec la température est connue comme la transition du processus de transport des charges vers une émission thermoionique uniquement [Teraji09]. Ces phénomènes parasites combinés aux charges d'interface sont responsables de la chute de la

barrière de potentiel dans les contacts redresseurs. Dans notre cas d'étude, une large différence apparaît entre la valeur expérimentale et théorique de la barrière Schottky pour les contacts Cr et Al.

### III.4.3.7. Resistance série en température

Un autre paramètre important pour une diode est sa résistance série à l'état passant  $R_{onS}$ . Elle doit être la plus faible possible. La figure IV. 26 présente la modélisation d'une diode Schottky. La chute de tension  $V_F$  dans la diode en direct est la somme de la chute de tension liée à l'effet redresseur du contact Schottky et des différentes chutes de tension dues aux éléments résistifs  $R_D$  de la zone active,  $R_{sub}$  du substrat et  $R_C$  du contact ohmique.



La chute de tension  $V_F$  dans le composant à l'état ON est donnée par :

$$V_F = \frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{J_F}{J_S}\right) + (R_D + R_{sub} + R_C)J_F \quad \text{Equation IV.22}$$

Avec

$R_D$  la résistance de la zone active

$R_{sub}$  la résistance du substrat fortement dopé

$R_C$  la résistance du contact ohmique

Figure IV.26 : Modélisation de la Diode Schottky verticale

La résistance série  $R_{onS}$  a été extraite de la pente de la caractéristique  $I(V)$  en direct pour chaque température et pour chaque type de métallisation Schottky. La figure IV.27 présente la variation des résistances séries  $R_{onS}$  en fonction de la température.

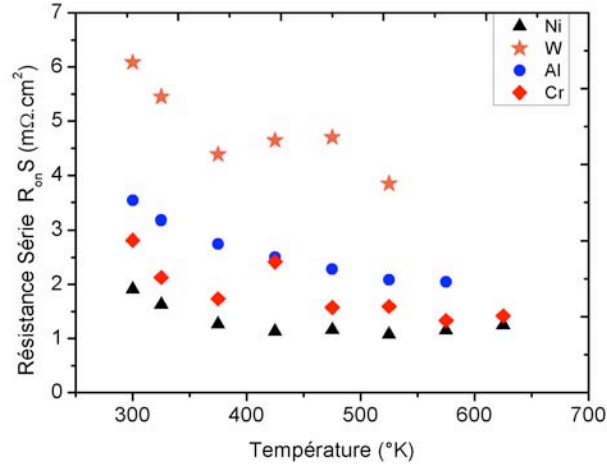


Figure IV.27: Résistance série  $R_{on}S$  en fonction de la température

D'une manière globale, la résistance à l'état passant diminue avec la température pour tous les dispositifs. La résistance  $R_{on}S$  d'une diode Schottky est essentiellement liée à la résistance  $R_D$  de sa zone active qui peut-être analytiquement reliée au taux d'ionisation  $\alpha$  des dopants dans cette zone par [Baliga05]:

$$R_D = \frac{4V^2}{\epsilon_s \mu_p E^3} \cdot \frac{1}{\alpha} \quad \text{Equation IV.24}$$

Plus la température augmente, plus le taux d'ionisation des dopants est élevée et plus la résistance série  $R_{on}S$  sera faible.

Nous pouvons aussi noter que la résistance série diffère selon le type de métallisation Schottky. Cette différence est probablement liée à l'inhomogénéité de la zone active (dopage, épaisseur, dislocations) et/ou à la différence des barrières de potentiel des contacts.

Le dispositif Ni manifeste la plus faible résistance  $R_{on}S$  pendant que le tungstène W est le plus résistif.

#### III.4.3.8. Mesures de capacitance

L'appareillage des mesures capacité-tension  $C(V)$  des diodes est constitué d'une station sous pointes Signatone CM 210 associée à un analyseur d'impédance de type Agilent 4294A interfacé avec un PC. L'Analyseur HP4294A peut fonctionner en source de tension continue dans la gamme de  $-40\text{ V}$  à  $+40\text{ V}$  avec un seuil de détection limite de  $1\text{ fF}$ .

Les contacts électriques sont pris directement sur les bornes métalliques du composant à l'aide des deux pointes de la station. En polarisation inverse de la diode, la tension positive est

appliquée sur le contact Schottky pendant que le contact ohmique est maintenu à la masse GND. Pour obtenir une caractéristique  $C(V)$  dans ces conditions, nous faisons un balayage en tension de 0 à +20 V ou au delà. Les mesures sont effectuées à température ambiante et à fréquence fixe (1 MHz).

Des mesures  $C(V)$  ont été effectuées sur les diodes afin d'apprécier le dopage de la couche active et la hauteur de la barrière de potentiel Schottky pour chaque métal. Les caractéristiques  $C(V)$  et  $1/C^2$  typiques obtenues sur une diode Ni sont présentées sur la figure IV.28.

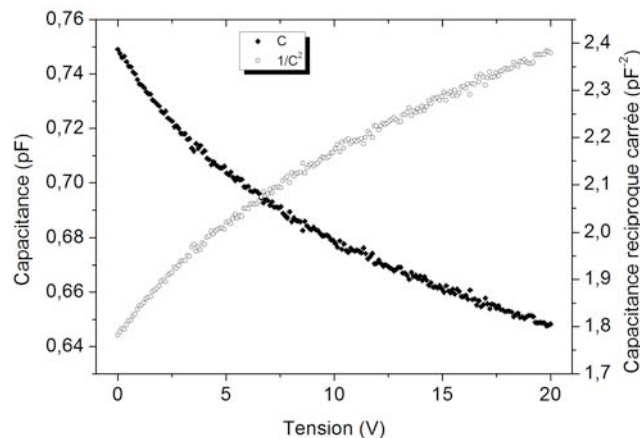


Figure.IV.28: Caractéristiques  $C(V)$  et  $1/C^2$  d'une diode Schottky Ni/diamant

Les niveaux de capacité mesurés sont très faibles et la fonction  $1/C^2$  n'est pas tout à fait linéaire. Ces capacités faibles sont probablement dues à la faible surface des diodes ou à la difficulté à créer une zone de déplétion dans le matériau à cause du dopage élevé. Dans ces conditions, il est difficile d'extraire les paramètres recherchés avec précision. La densité effective des accepteurs dans la zone de drift et la barrière de potentiel extraites de  $1/C^2$  sont respectivement  $N_A - N_D = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $\Phi_{\text{Bex}} = 66 \text{ eV}$ . Le dopage extrait est proche de la mesure SIMS ( $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), mais la valeur de la barrière de potentiel est complètement erronée car la valeur théorique de la barrière calculée à partir du modèle de Schottky est de  $\Phi_{\text{Bthéo}} = 1,55 \text{ eV}$ .

#### III.4.4. Test d'adhérence

Une bonne tenue mécanique des contacts électriques est une exigence fondamentale pour la réalisation des futures opérations de bonding et packaging du composant final. Les métaux ont été déposés sur un autre échantillon dans les mêmes conditions que celles de l'étude précédente (Figure IV.29). Des essais de nanorayage ont été ensuite réalisés au LGP de Tarbes pour évaluer la qualité mécanique de l'interface contact/diamant.

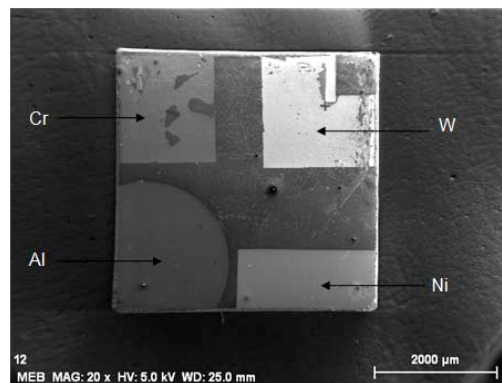


Figure IV.29: Dépôt des différentes métallisations sur l'échantillon B64

Le test consiste à rayer la métallisation étudiée au moyen du déplacement d'une pointe Berkovitch (indenteur) selon trois étapes successives :

- ◆ Un premier passage de l'indenteur avec une force normale appliquée très faible (100  $\mu$ N) pour déterminer la topographie de la métallisation.
- ◆ Un deuxième passage lors duquel la force appliquée augmente progressivement jusqu'à la force maximale imposée permet d'évaluer la dureté de la métallisation.
- ◆ Un troisième passage en fond de rayure avec la force la plus faible pour déterminer le retour élastique de la métallisation après rayage et la topographie des flancs de rayure.

Les essais ont été effectués avec une vitesse de rayage de 10  $\mu$ m/s, une force maximale imposée de 40 mN et une distance de rayure de 200  $\mu$ m. La figure IV.30a présente l'évolution de la profondeur de pénétration en fonction de la distance rayée.

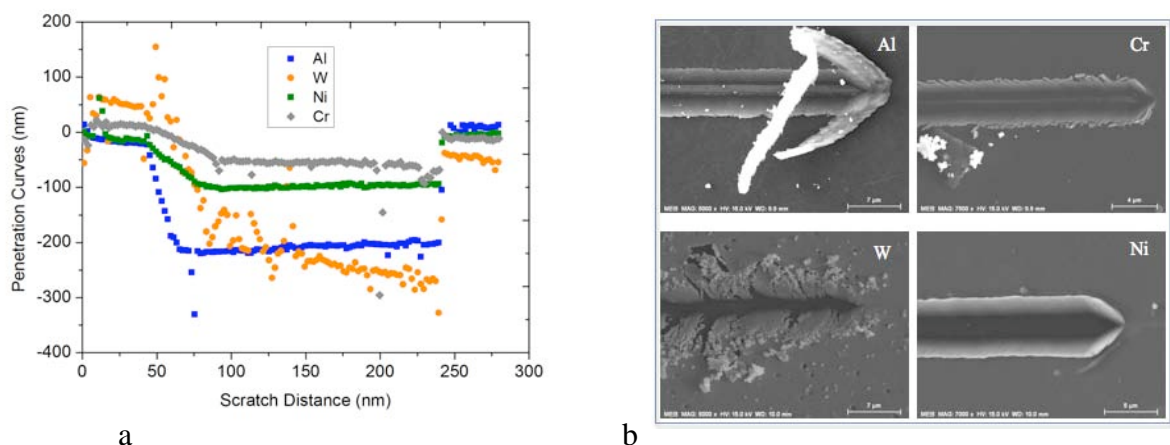


Figure IV.30 : a) Profondeur de pénétration de l'indenteur en fonction de la distance rayée  
b) Fond de rayure des différentes métallisations

Les métallisations aluminium (Al) et tungstène (W) semblent être les moins dures compte-tenu des profondeurs importantes de rayure. Sur la figure IV.30b, le comportement du tungstène au rayage se distingue des autres métaux. En effet, des décohésions interfaciales apparaissent dans le revêtement dès les faibles charges appliquées alors qu'aucune décohésion n'est observée dans les autres revêtements.

Par ailleurs, du fait de leur faible durété, une déformation plastique sous le passage de l'indenteur au fur et à mesure que la force normale appliquée augmente a été observée pour tous les revêtements. Mais, l'adhérence est supérieure à l'élasticité limite des dépôts dans le cas du nickel, du chrome et de l'aluminium.

L'observation du fond des rayures indique que la dissipation mécanique dans les revêtements chrome et tungstène semble plus faible que dans les revêtements nickel et aluminium. En effet, une fissuration est observée sur les flancs de rayure dans le cas du chrome et du tungstène.

Ces analyses permettent de dire que le nickel et l'aluminium manifestent une bonne adhérence sur le diamant.

### III.5. Conclusion partielle

Le tableau IV.2 résume les données expérimentales des contacts évalués dans la gamme de température RT-350°C. Les meilleurs résultats pour chaque critère évalué sont en gras.

Métallisation		W	Al	Cr	Ni
Barrière Schottky (eV)	$\Phi_{\text{Bex}}$ $\Phi_{\text{Bthéo}}$	<b>1,67</b> 1,84	1,31 2,28	0,73 1,95	<b>1,57</b> 1,55
Tension seuil (V)	$V_{\text{th}}$	<b>1,5</b>	2,5	<b>1</b>	1,7
Densité de courant (A/cm <sup>2</sup> )	Direct $J_{\text{F}}$	550_1000	600_1300	<b>1400_2800</b>	<b>1600_3200</b>
	Inverse $J_{\text{R}}$	<b><math>10^{-7}</math>_<math>10^{-5}</math></b>	<b><math>10^{-7}</math>_<math>10^{-5}</math></b>	$10^{-2}$ _1	<b><math>10^{-7}</math>_<math>10^{-5}</math></b>
Facteur de redressement	$J_{\text{F}}/J_{\text{R}}$	$10^9$	$10^9$	$10^5$	<b><math>10^{10}</math></b>
Résistance série (mΩ.cm <sup>2</sup> )	$R_{\text{on}}S$	6,1 _ 3,85	3,54 _ 2,04	2,81 _ 1,33	<b>1,9_1,07</b>
Stabilité thermique	Qualitative	Bonne	Bonne $\leq 300^\circ\text{C}$	Mauvaise	<b>Bonne</b>
Adhérence	Qualitative	Mauvaise	Bonne	Assez bonne	<b>Bonne</b>

Tableau IV.1: Résumé des résultats relatifs à l'étude des contacts Schottky

Par rapport aux métaux étudiés, l'ensemble des résultats du tableau IV.2 fait apparaître le Nickel (Ni) comme une métallisation de choix pour la réalisation de diodes Schottky haute puissance haute température et robuste à base de diamant.

A ce jour, il n'existe pratiquement pas d'étude de tenue mécanique de contacts Schottky sur le diamant et, de plus, très peu sont évalués en température. Par conséquent, le seul critère de comparaison que nous pouvons retenir ici par rapport à l'état de l'art est la barrière de potentiel Schottky expérimentale.

La figure IV.31 représente quelques métaux en fonction de la barrière Schottky expérimentale d'après les références du tableau II.1 (Chapitre II). Il apparaît que l'ensemble de nos réalisations est en bon accord avec l'état de l'art de l'étude des contacts Schottky sur le diamant.

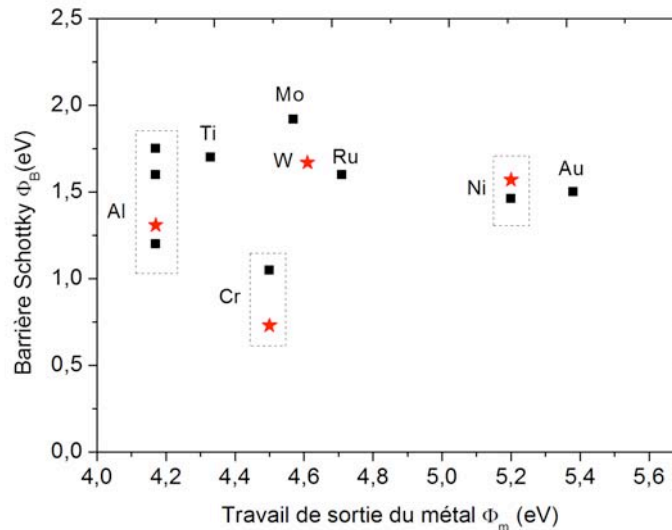


Figure IV.31: Etat de l'art des barrières Schottky des contacts redresseurs métal/diamant.

(■) Littérature, (★) Nos travaux

#### IV. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps effectué quelques rappels sur la théorie du contact métal/semi-conducteur nécessaires à la compréhension du fonctionnement d'un tel système qui constitue la base d'un grand nombre de structures plus complexes de l'électronique moderne.

Ensuite une seconde partie a été consacrée à l'étude des contacts ohmiques sur le diamant de type n. Nous avons investigué l'influence de deux facteurs clés dans la formation de contact ohmique sur le diamant, à savoir, la formation d'interface carbure et l'utilisation de métaux à faible travail de sortie. L'analyse des résultats indique que les contacts Ti/Pt/Au et Mg/Au réalisés ne sont pas ohmiques. Ces travaux suggèrent que seule l'obtention des couches de diamant de type n fortement dopée ouvrira une voie véritable à la formation de contact ohmique sur celui-ci.

Dans la dernière partie, nous nous sommes intéressés à l'étude des contacts Schottky sur le diamant de type p. Parmi les différentes métallisations testées, il apparaît que le Nickel est une métallisation de choix pour la réalisation de contact Schottky haute puissance haute température sur le diamant de type p. Ce contact sera, dans la suite, recouvert d'or (Au) pour le protéger et faciliter les opérations de connexion par bonding.



## **Bibliographie du chapitre IV**

- [Adachi05] Sadao Adachi "Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors" *Edition John Wiley* 2005
- [Baliga05]: B. Jayant Baliga "Silicon Carbide Power Devices" *Edition World scientific* 2005
- [Berger72] H.H. Berger, "Models for contacts to planr devices" *Solid State Electron.* 15 (1972) 145
- [Civrac09] G. Civrac "Vers la réalisation de composants haute tension, forte puissance sur diamant CVD. Développement des technologies associées" Thèse de doctorat, INP Toulouse, 2009
- [Cowley65] Cowley, A. M. Sze, "Surface-State and Interface Effects in Schottky Barriers at  $n$ -Type Silicon Surfaces" *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3212
- [Cracium04] M. Cracium, Ch. Saby, P. Muret, A. Deneuville, "A 3.4 eV potential barrier height in Schottky diodes on boron-doped diamond thin films", *Diamond Relat. Mater.* 13(2) (2004).
- [Hatakeyama02] T. Hatakeyama and T. Shinohe, "Reverse characteristics of a 4H-SiC Schottky barrier diode", *Mat Sci. Forum*, 389-393 (2002) 1169.
- [Kato09] H. Kato, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Umezawa, H. Okushi, S. Yamasaki "Characterization of specific contact resistance on heavily phosphorus-doped diamond films" *Diamond & Related Materials* 18 (2009) 782–785
- [Louis76] E Louis, F. Yndurain, and F. Flores "Metal-semiconductor junction for (110) surfaces of zinc-blende compounds", *Phys. Rev. B* 13, 4408–4418 (1976)
- [Muret04] P. Muret, C. Saby "Band bending, electronic affinity and density of states at several (100) surfaces of boron-doped homoepitaxial diamond thin films", *Semicond. Sci. Technol.* 19 (2004)1-7
- [Muret99] P. Muret, F. Pruvost, C. Saby, E. Lucazeau, T.A. Nguyen Tan, E. Gheeraert, A. Deneuville "Carbide contacts on homoepitaxial diamond films" *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 961–965
- [Nakanishi94] Jiro Nakanishi, A. Otsuki, T. Oku "Formatlon of ohmic contacts to P-type diamond using carbide forming metals" *J. Appl. Phys.*, Vol. 76, No. 4, 15 August 1994
- [Tachibana92] T. Tachibana, J. T. Glass "Effects of argon presputtering on the formation of aluminum contacts on polycrystalline diamond" *J. Appl. Phys.*, Vol. 72, No. 12, 15 December 1992
- [Tallaire04] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R. S. Sussmann, A. Gicquel, E. Rzepka, *Phys. Stat. Sol. (a)* 201 (2004) 2419.

- [**Teraji09**] Tokuyuki Teraji , Yasuo Koide, Toshimichi Ito "High-temperature stability of Au/p-type diamond Schottky diode" *Phys. status solidi RRL* 3, 211 (2009)
- [**Tersoff87**] Tersoff, J.Harrison, Walter A. "Transition-metal impurities in semiconductors-their connection with band lineups and Schottky barriers", *Physical Review Letters, Volume 58, Issue 22, June 1, 1987, pp.2367-2370*
- [**Tolbert03**] L. M Tolbert, B Ozpineci, SK Islam, MS Chinthavali "Wide badgap semiconductors for utility applications" *Power and Energy Systems, Proceedings*, pp.317-321, (2003).
- [**Umezawa06**] H. Umezawa, N. Tokuda, M. Ogura, S. Ri, S. Shikata "Characterization of leakage current on diamond Schottky barrier diodes using thermionic-field emission modeling", *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 1949 – 1953
- [**Wade06**] M. Wade, P. Muret, F. Omnès, A. Deneuville, *Diamond Relat. Mater.* 15 (2006) 614.
- [**Werner03**] Matthias Werner, "Diamond metallization for device applications" *Semicond. Sci. And Technol.* 18 (2003) S41-S46
- [**Werner98**] M. Werner "CVD-diamond sensors for température and pressure Low-Pressure Synthétiques Diamond" *Edition B. Dischler and C. Wild* 1998 (Berlin: Springer) p 243



## CHAPITRE V: REALISATION DE DIODES SCHOTTKY

Dans les chapitres précédents, nous avons développé les étapes technologiques de la gravure RIE, des contacts ohmique et Schottky nécessaires à la réalisation des composants électroniques en diamant. Dans ce chapitre, nous illustrons ces travaux par la réalisation de diodes unipolaires de puissance de type Schottky. L'étude de ces premiers dispositifs élémentaires de l'électronique de puissance permettra d'évaluer, d'une part, les progrès réalisés dans le développement des briques technologiques (gravure, contacts, passivation,...) et d'illustrer l'énorme effort à consentir pour lever les verrous scientifiques (élaboration et dopage) propres à cette nouvelle filière.

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est la réalisation d'une diode Schottky 1,2 kV, 100 A/cm<sup>2</sup> pouvant fonctionner à 250°C.

Dans un premier temps, une étude théorique par simulation nous permettra de concevoir différentes structures susceptibles de répondre à ces objectifs. Ensuite, nous présenterons nos premières réalisations technologiques.

## I. GEOMETRIES ET SIMULATION DU COMPOSANT

### I.1. Géométries du composant

Comme nous avons pu le voir au chapitre I, le diamant est un matériau idéal pour la réalisation de composants forte puissance, haute fréquence et haute température. La réalisation des fortes puissances impose à la fois une zone de drift épaisse pour tenir des tensions élevées et une résistance à l'état passant ( $R_{on}$ ) la plus faible possible associée à une surface de composant relativement large pour assurer le passage d'un fort courant en direct. Cependant, dans l'état de l'art actuel de la technologie du diamant, les diodes sont généralement réalisées en structure pseudo-verticale à partir d'empilements de couches de diamant monocristallin de type  $p^-/p^+$  épitaxiées sur substrat diamant HPHT Ib (100) du fait de la grande difficulté à synthétiser des substrats diamant épais fortement dopés [Butler03, Umezawa07, Kumaresan09].

La figure V.1 présente la diode Schottky dans les deux types de configuration.

La résistance à l'état passant ( $R_{on}$ ) de chaque structure est exprimée par :

- Structure pseudo-verticale :  $R_{on} = R_C + R_{sub} (L_d) + R_D$  **EQUATION V.1**

Avec  $L_d$  la distance entre le contact ohmique et les flancs de la zone  $p^-$ .

- Structure verticale :  $R_{on} = R_C + R_{sub} + R_D$  **EQUATION V.2**

La résistance liée au contact ohmique  $R_C$  est typiquement de l'ordre de  $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Elle est considérée négligeable.

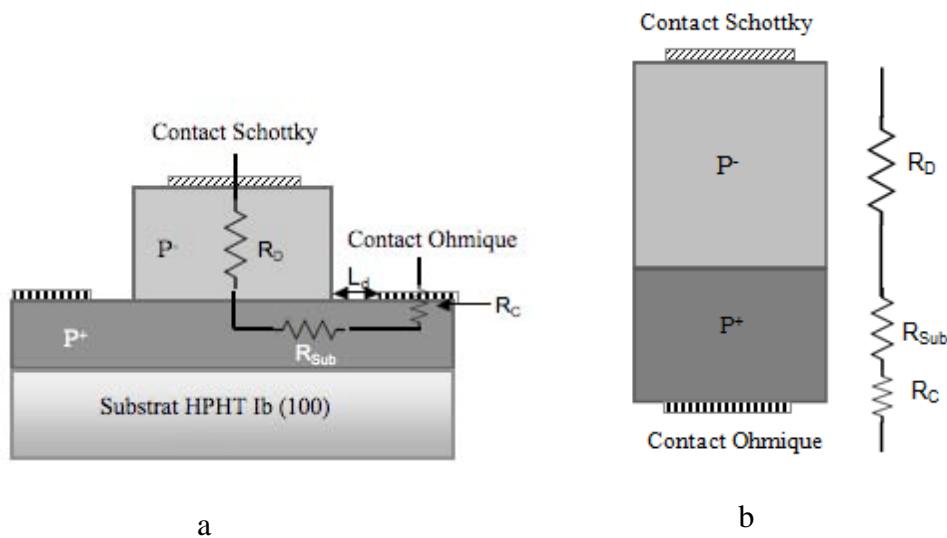


Figure V.1: Schéma en coupe d'une diode Schottky (a) structure pseudo-verticale (b) structure verticale

## I.2. Modélisation et simulation Sentaurus TCAD

Pour mettre en évidence l'influence de la géométrie du composant sur ses performances, nous avons comparé par simulation SENTAURUS TCAD une diode Schottky en configuration pseudo-verticale et en configuration verticale. La figure V.2 présente les deux structures analysées.

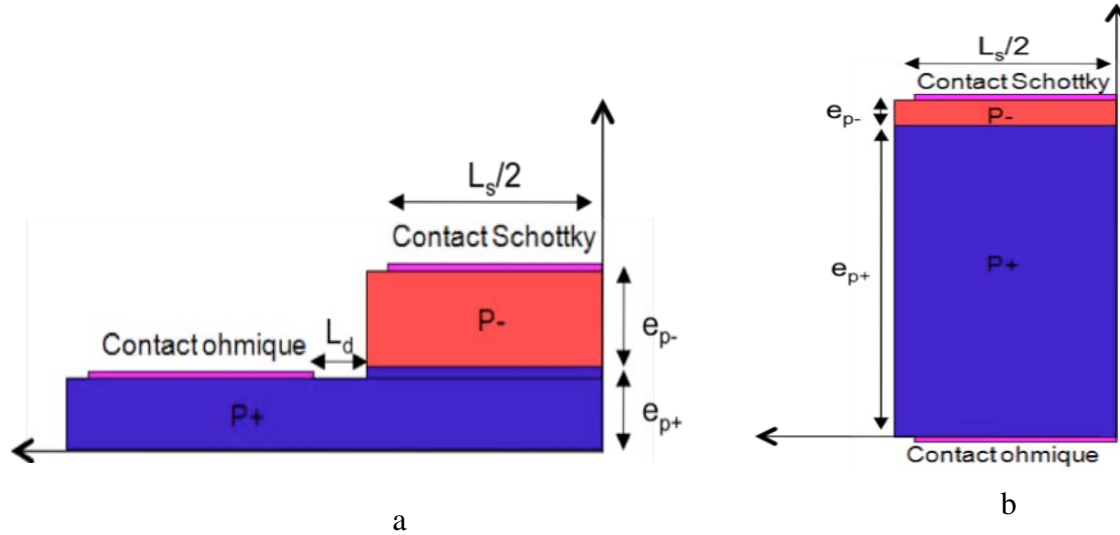


Figure V.2: paramètres de simulation des diodes Schottky (a) diode pseudo verticale (b) diode verticale.

Le tableau V.1 présente les paramètres nécessaires à la simulation de la diode.

	Zone fortement dopée p <sup>+</sup>		Zone faiblement dopée p <sup>-</sup>		Contact Schottky
	Epaisseur e <sub>p+</sub> (μm)	Dopage N <sub>A</sub> <sup>+</sup> (cm <sup>-3</sup> )	Epaisseur e <sub>p-</sub> (μm)	Dopage N <sub>A</sub> <sup>-</sup> (cm <sup>-3</sup> )	Diamètre L <sub>s</sub>
Diode pseudo-verticale	5	3 10 <sup>19</sup>	7	10 <sup>16</sup>	100μm
		3 10 <sup>20</sup>			
Diode verticale	100	3 10 <sup>19</sup>			
		3 10 <sup>20</sup>			
					2 mm

Tableau V.1: Paramètres nécessaires à la simulation de la structure Schottky

Les caractéristiques de la couche faiblement dopée (épaisseur et dopage) ont été choisies de manière à se placer dans des conditions permettant d'assurer une tension inverse de 1,2 kV et un courant direct de 100A/cm<sup>2</sup>.

Concernant la couche fortement dopée, il existe encore des difficultés à faire croître des films de diamant fortement dopée à la transition métallique et de façon homogène au-delà de 2 μm

d'épaisseur. Deux valeurs de dopage  $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ont été donc considérées pour la couche fortement dopée ( $p^+$ ).

Deux valeurs du diamètre des contacts Schottky ( $L_s$ )  $100 \mu\text{m}$  et  $2 \text{ mm}$  ont été également considérés et la distance qui sépare le contact ohmique et les flancs du mesa ( $L_d$ ) est considérée égale à  $10 \mu\text{m}$ .

### I.2.1. Simulation en direct

Cette partie de la simulation du dispositif permet d'illustrer l'influence de la configuration du dispositif sur sa résistance  $R_{ON.S}$ . La figure V.3 présente la répartition des lignes de courant dans les différentes configurations du dispositif sous polarisation directe.

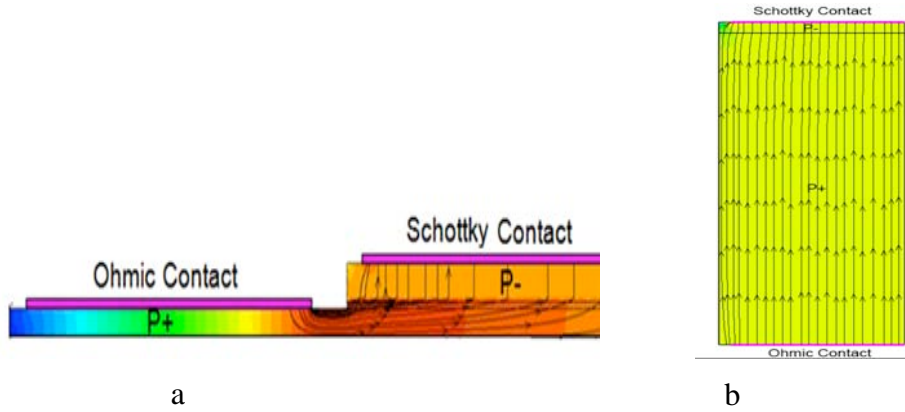


Figure V.3 : Répartition des lignes de courant dans la structure (a) configuration pseudo-verticale, (b) configuration verticale

La résistance à l'état passante  $R_{ON.S}$  peut être exprimée analytiquement en fonction des paramètres du dispositif

#### ▪ Configuration pseudo-verticale:

Le dépôt du contact ohmique autour du mesa entraîne une répartition non uniforme des lignes de courant dans la zone faiblement dopée ( $p^-$ ) sous le contact Schottky. Les lignes de courant ont tendance à se concentrer en début des contacts, ce qui réduit la section utile du composant. Dans ces conditions, la résistivité de la couche fortement dopée ( $p^+$ ) portant le contact ohmique n'est plus négligeable. Elle augmente avec la distance ( $L_d$ ) entre les bords du contact ohmique et les flancs du mesa portant le contact Schottky. Les composantes de l'équation V.1 sont exprimées par :

$$R_D = \frac{\rho l}{S} = \frac{e_{p^-}}{\pi \frac{L_S^2}{4} q N_A^- \mu_{p^-}} \quad R_{sub} = \frac{\rho}{S} \ln \left( \frac{R_2}{R_1} \right) = \frac{1}{2\pi e_{p^+} q N_A^+ \mu_{p^+}} \ln \left( \frac{R_2}{R_1} \right) \quad \text{EQUATION V.3}$$

Avec  $R_1 = L_s/2$ ,  $R_2 = L_s/2 + L_d$  les rayons intérieur et extérieur du cylindre creux d'épaisseur  $L_d$



### ▪ Configuration verticale:

Dans le cas de la géométrie verticale, les lignes de courant sont uniformément réparties sur toute la surface du contact Schottky. La section utile du composant est ainsi égale à celle du contact Schottky autant dans la couche  $p^-$  que dans la couche  $p^+$ . Les composantes de l'équation V.2 sont exprimées par :

$$R_D = \frac{\rho l}{S} = \frac{e_{p^-}}{\pi \frac{L_S^2}{4} q N_A^- \mu_{p^-}} \quad R_{sub} = \frac{\rho l}{S} = \frac{e_{p^+}}{\pi \frac{L_S^2}{4} q N_A^+ \mu_{p^+}} \quad \text{EQUATION V.4}$$

Les résultats obtenus des simulations Sentaurus TCAD à température ambiante sont résumés dans le tableau V.2.

	Zone fortement dopée p+		$R_{on}$ (300K) ( $\Omega$ ) ( $L_S = 100 \mu m$ )	$R_{on}$ (300K) ( $\Omega$ ) ( $L_S = 2mm$ )
	Epaisseur $e_{p^+}$ ( $\mu m$ )	Dopage $N_A^+$ ( $cm^{-3}$ )		
Diode pseudo-verticale	5	$3 \cdot 10^{19}$	91,62	1,456
		$3 \cdot 10^{20}$	70,5	0,281
Diode verticale	100	$3 \cdot 10^{19}$	82,67	0,23
		$3 \cdot 10^{20}$	61,9	0,213

Tableau V.2: Résistance à l'état passant  $R_{on}$  de la diode en fonction de la configuration à 300 K

D'après les résultats de simulation du dispositif de  $100 \mu m$  de diamètre, il n'y a pas de réduction significative de la résistance à l'état passant  $R_{on}$ . En effet, à ces dimensions, l'effet de concentration des lignes de courant en début de contact se fait moins sentir du fait de la très petite surface du dispositif. Donc peu importe la configuration.

Cependant, pour avoir des forts courants, il sera indispensable d'augmenter la surface du dispositif. Pour des grandes surfaces de contact (diamètre 2 mm), nous pouvons noter dans le tableau V.2, une réduction considérable de la résistance à l'état passant  $R_{on}$  dans le cas d'une configuration verticale du dispositif. En effet, à ces dimensions du contact Schottky, l'effet de concentration des lignes de courant en début de contact se fait plus sentir du fait que l'aire du contact non utilisée dans le cas de la structure pseudo-verticale devient grande (Figure V.3a).

A partir de ce moment, on peut voir que la configuration verticale est moins sensible au dopage de la couche  $p^+$ . On peut noter ici, une variation très légère de la résistance  $R_{on}$  de la

structure verticale lorsqu'on utilise une couche  $p^+$  moins dopée ( $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  au lieu de  $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) alors que cette variation est considérable pour la structure pseudo-verticale. Cela pose donc la nécessité de la croissance des substrats de diamant épais.

### I.2.2. Simulation en inverse

La figure V.4 présente la répartition du champ électrique sous le contact Schottky dans les différentes configurations du dispositif en inverse.

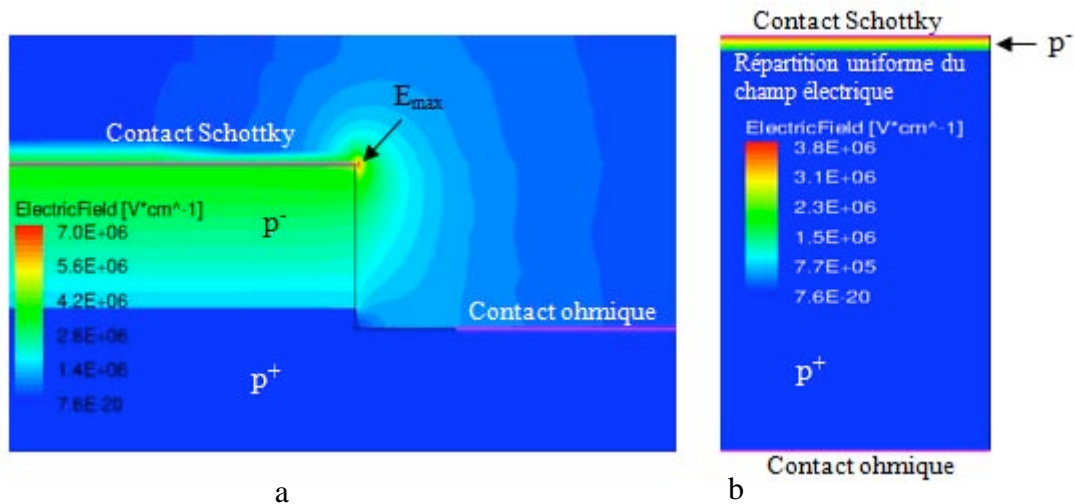


Figure V.4: Répartition du champ électrique sous le contact Schottky (a) configuration pseudo-verticale, (b) configuration verticale

Nous pouvons noter un renforcement du champ électrique au bord du contact dans le cas de la configuration pseudo-verticale alors la répartition du champ est uniforme dans le cas de la configuration verticale.

Ainsi, la capacité du dispositif à tenir la tension est contrôlée par les propriétés du matériau semi-conducteur dans le cas d'une structure verticale.

Pour la structure pseudo-verticale, le renforcement de champ électrique au bord du contact Schottky est dû à la concentration des lignes des courants en début de contact. Ceci, entraîne un claquage prématuré du composant.

## II. REALISATION TECHNOLOGIQUE ET CARACTERISATION

Dans cette partie, nous présentons la réalisation technologique des structures simulées. Les résultats seront discutés en fonction des objectifs fixés, à savoir, une tenue de 1,2 kV et un courant direct de 100 A/cm<sup>2</sup>.

### II.1. Structures pseudo - verticales

#### II.1.1. Présentation des échantillons

Ces études ont été faites à partir de deux échantillons RJ149 et RJ153 constitués d'un empilement p<sup>-</sup>/p<sup>+</sup> de couches de diamant monocristallin réalisées par procédé MPCVD par le laboratoire LSPM de Paris, Villetaneuse. Sur un substrat diamant HPHT Ib (100) de 3mm x 3 mm, on fait croître une première couche fortement dopée (p<sup>+</sup>) au bore à faible densité de puissance micro-onde (50 W.cm<sup>-3</sup>, 2000 ppm de (B/C)<sub>gaz</sub>) de manière à atteindre la transition métallique ([B]~3.10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>) indispensable à la formation de contact ohmique de bonne qualité. Une seconde couche non intentionnellement dopée (NID) a ensuite été déposée à forte densité de puissance (100 W.cm<sup>-3</sup>) qui servira de couche active pour les dispositifs futurs. Le dopage de cette couche doit être la plus faible possible pour assurer une bonne tenue en tension au dispositif. Pour ce faire, en plus d'un rapport (B/C)<sub>gaz</sub> de 0 ppm, la synthèse de la couche faiblement dopée au bore a été optimisée avec ajout d'oxygène dans la phase gazeuse pendant la croissance. L'ajout de l'oxygène dans la phase gazeuse à raison de 0.25% de la quantité d'hydrogène aurait des bénéfices multiples [Volpe09]:

- Un bon contrôle des concentrations d'impuretés et du dopage des couches.
- Une amélioration notable de la qualité cristalline des couches homoépitaxiées.
- Une élimination des complexes B-H en phase solide rendant les atomes de bore électriquement inactifs.
- La fabrication de couches CVD dont les porteurs ont une mobilité proche de la limite théorique.

Le tableau V.3 présente les caractéristiques des échantillons synthétisés par cette méthode. La concentration des couches fortement dopées au bore est indiquée supérieure à 3.10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> et celle des couches faiblement dopées, considérées comme non intentionnellement dopées NID, est de l'ordre de 1.10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>.

	RJ149		RJ153	
	p <sup>+</sup>	p <sup>-</sup>	p <sup>+</sup>	p <sup>-</sup>
Epaisseur (μm)	13	12,4	11	11,5
Rapport B/C (ppm)	2000	NID	2000	NID
Oxygène (%)	0	0,25	0	0,25

Tableau V.3: caractéristiques des échantillons RJ149 et RJ153

### II.1.2. Réalisation technologique

La couche faiblement dopée ( $p^-$ ) a été sélectivement gravée par gravure RIE/ICP au plasma  $Ar/O_2$ , afin d'isoler des zones circulaires de 150  $\mu m$  de diamètre. Le contact ohmique est ensuite réalisé par dépôt de Ti/Pt/Au (50/50/500 nm) sur la zone gravée (couche  $p^+$ ) autour des mesas ainsi isolés de sorte à garder une distance de 50  $\mu m$  entre contact ohmique et les flancs du mesa. Le contact obtenu est alors recuit sous atmosphère contrôlée (Azote) à 500°C pendant 1h. Des contacts Schottky Ni/Au circulaires de 100  $\mu m$  de diamètre sont alors déposés sur les zones  $p^-$  isolées par photolithographie (Technique de lift-off) après traitement de surface à l'oxygène  $O_2$ . Ainsi, nous avons réalisé une série de 64 diodes identiques de 100  $\mu m$  de diamètre sur chaque échantillon. Toutes les métallisations ont été déposées par évaporation thermique. La figure V.4 présente le schéma en coupe et la photographie de la structure réalisée.

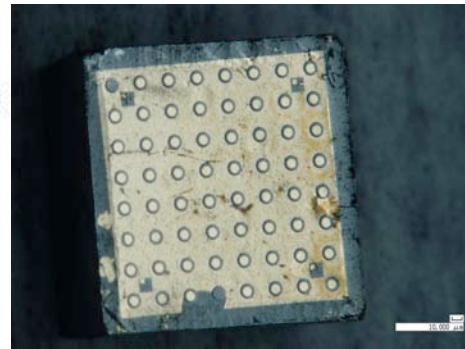
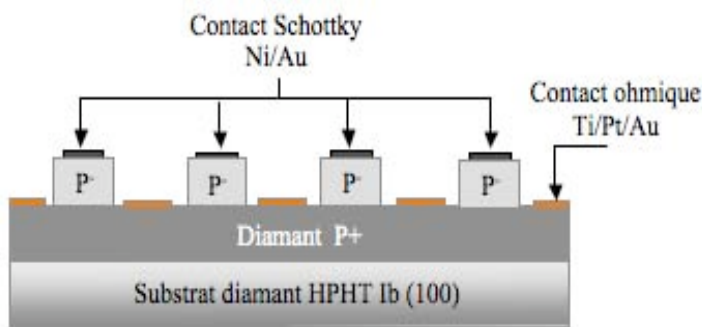


Figure V.4: Schéma en coupe et la photographie de la structure réalisée sur RJ153

### II.1.3. Caractérisations électriques

#### II.1.3.1. Mesures courant tension I (V)

Les mesures I (V) ont été réalisées à l'aide d'une station sous pointes *KARL SUSS* PA200 associée à une alimentation DC de type Agilent HP4142B moyenne puissance. Les conditions de mesures sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre précédent.

Toutes les diodes réalisées sur les deux échantillons ont présenté un caractère redresseur avec des caractéristiques I(V) relativement homogènes et des niveaux de courant inverse faibles ont été également notés à température ambiante. La figure V.5a présente une caractéristique I (V) typique obtenue à température ambiante RT.

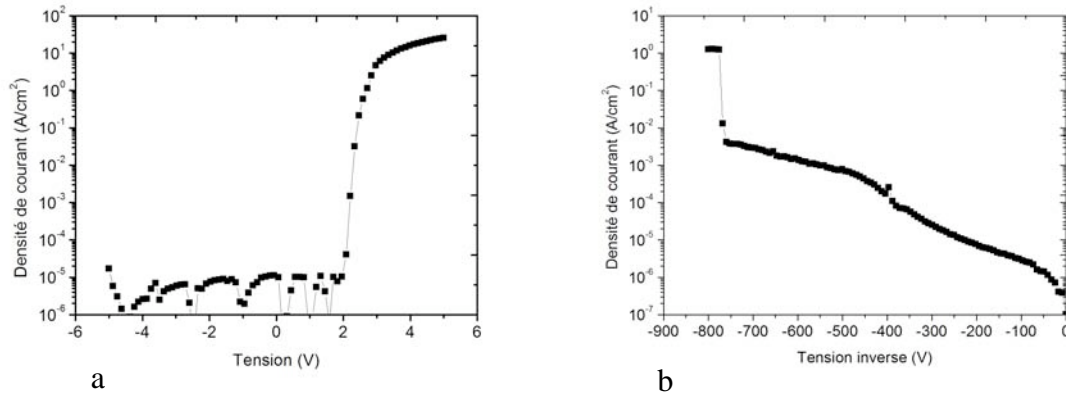


Figure V.5: Caractéristique  $I(V)$  d'une diode Schottky pseudo-verticale Ni/diamant à température ambiante (a) en direct et (b) en inverse.

Une densité de courant direct de  $25 A/cm^2$  est mise en évidence sous une polarisation de 5V avec un seuil de mise en conduction  $V_{th}$  de 2 V. Le facteur de redressement noté à  $\pm 5$  V est de  $10^7$ . La barrière de potentiel Schottky  $\Phi_B$  et le facteur d'idéalité  $n$  extraits de la caractéristique  $I(V)$  sont 1,5 eV et 1,46 respectivement. Il y a une bonne concordance entre la valeur expérimentale de la barrière Schottky et la valeur théorique 1,55 eV calculée à partir du modèle de Schottky. Cependant, l'écart modéré du facteur d'idéalité  $n$  de l'unité indique la présence d'une faible quantité de charges d'interface entre le contact Schottky et le diamant.

Par ailleurs, les mesures de claquage des dispositifs, réalisées dans le fluor inerte FC40 afin d'éviter tout renforcement de champ en bordure de contact conduisant à terme à un claquage prématuré du dispositif, ont indiqué une tension maximale de claquage  $V_{BR}$  de 750 V (figure V.5b).

Ces performances en courant et en tenue de tension des dispositifs sont en dessous de l'objectif fixé, mais très intéressantes par rapport à l'état de l'art actuel des interrupteurs de puissance en diamant. En effet, le record de performance publié à ce jour pour ce type structure pseudo-verticale est de 1,6 kV pour une densité de courant direct de 20 - 30  $A/cm^2$  sous 5V [Kumaresan09].

Cependant, les performances obtenues se dégradent très vite avec la température. La figure V.6a présente l'évolution de la caractéristique  $I(V)$  dans la gamme de RT-300°C.

Nous pouvons noter une activation importante et très rapide des fuites avec la température. Ce comportement a été observé pour toutes les diodes testées sur les deux échantillons.

La stabilité thermique du contact Ni a été déjà démontrée et, de plus, les valeurs de la barrière de potentiel  $\Phi_B$  et le facteur d'idéalité  $n$  obtenues montrent que l'interface Ni/diamant réalisée est acceptable. Dès lors, l'explication logique à ces fuites thermiques serait la présence de dislocations dans le matériau. Sur la figure V.6b qui présente une des diodes réalisées, on peut

observer la présence d'une grande quantité de trous révélés par la gravure mesa. D'après les études présentées au chapitre III, ces trous sont attribués aux dislocations ou autres phases que le diamant dans le matériau qui offrent des sites d'attaque préférentielle au plasma de gravure. Il est montré que ces défauts induisent des résistances de fuite très sensibles à une polarisation inverse et à la température.

Cependant, vu la tenue en tension ( $V_{BR} \sim 750$  V) et le niveau des courants de fuite faible ( $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>) des dispositifs à température ambiante, l'activation thermique seule de ces défauts ne permet pas d'expliquer les courants inverses excessifs observés.

Si on se réfère à l'étude précédente (chapitre IV) sur les couches qui ne contiennent pas d'oxygène, une telle dégradation n'est observée dans les performances des dispositifs en température. De ce fait, une investigation de l'influence de l'oxygène dans ces couches serait bénéfique. En effet, le rôle de l'oxygène dans la croissance de couches de diamant homoépitaxiées faiblement dopées au bore est particulièrement controversé. Pendant que certaines études mentionnent que l'oxygène a pour effet de diminuer l'incorporation du bore dans la phase solide et de produire des couches de bonne qualité cristalline [Liou90, Volpe09], d'autres indiquent que l'oxygène crée des défauts substitutionnels et pourrait produire aussi une compensation des atomes de bore dans le diamant [Gali01, Shiryaev10]. De plus, il existe très peu de dispositifs publiés sur de telles couches de diamant et n'ont pas été, en plus, caractérisés en température [Volpe10]. Donc, nous n'avons pas de référence quand à l'évolution du comportement de ces couches avec la température.

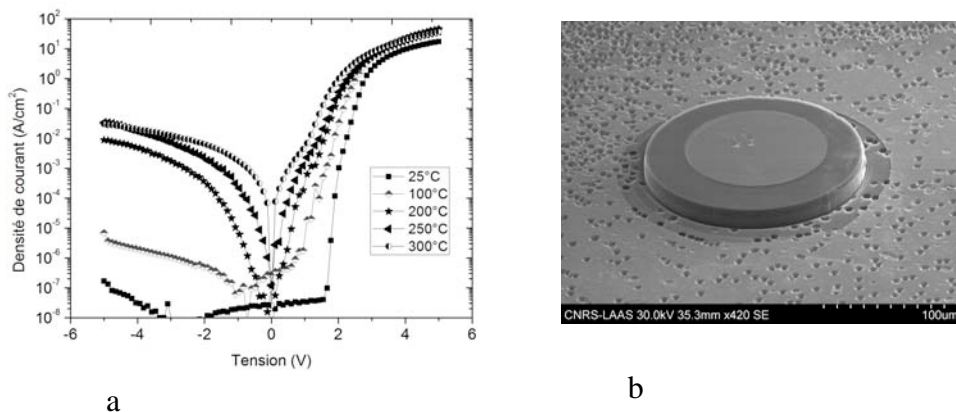


Figure V.6 : Evolution de la caractéristique  $I(V)$  en température et photographie MEB d'une diode Schottky Ni/diamant (100 µm de diamètre)

#### II.1.3.2. Mesures capacitance tension C (V)

Des mesures  $C(V)$  ont été effectuées sur les diodes dans les conditions décrites dans le chapitre précédent afin d'apprécier le dopage de la couche active (p<sup>-</sup>) et la barrière Schottky. Les caractéristiques  $C(V)$  et  $1/C^2-V$  sont présentées sur la figure V.7.

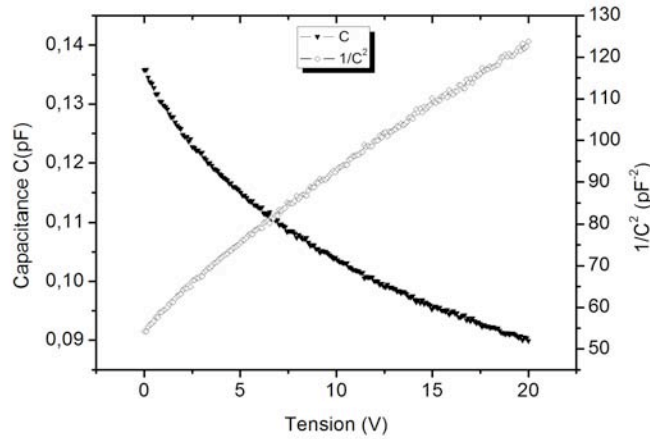


Figure V.7: Caractéristiques  $C(V)$  et  $1/C^2$  d'une diode Schottky Ni/diamant

Les niveaux de capacitance mesurée sont très faibles et affichent une faible variation avec les tensions inverses appliquées au dispositif. Cela est théoriquement expliqué par la faible surface des dispositifs (100  $\mu\text{m}$  de diamètre) et la difficulté à créer une zone de déplétion dans la couche active du fait du niveau de dopage élevé. L'inconvénient de ces niveaux très faibles de capacitance est une grande incertitude sur les valeurs des paramètres à extraire. Toutefois, la densité effective des accepteurs  $N_A - N_D$  dans la couche active ( $p^-$ ) extraite des mesures vaut  $1,34 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Cette valeur est en accord avec l'ordre de grandeur indiqué par le fournisseur des échantillons ( $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Cependant, les mesures  $C(V)$  ne permettent pas de remonter à la hauteur de barrière Schottky. En effet, la valeur expérimentale  $\Phi_{\text{Bex}}$  obtenue est de 20 eV. Ce qui s'avère complètement aberrant du fait que la valeur théorique de  $\Phi_B$  pour un contact redresseur Ni/diamant est de l'ordre de 1,55 eV.

D'une manière générale, l'extraction des paramètres des couches de diamant par mesures de capacitance demeure à ce jour un problème non ou partiellement résolu.

D'une part, l'obtention des capacitances assez grandes pour être exploitables en  $C(V)$  exige une augmentation de la surface des dispositifs. Ce qui constitue aujourd'hui un point critique dans la réalisation des composants en diamant du fait de la grande difficulté à maîtriser les dislocations lors de la croissance CVD du matériau. La plupart des dispositifs Schottky en diamant publiés utilisent de très petites surfaces (diamètre  $\leq 200 \mu\text{m}$ ).

D'autre part, dans le cas des semi-conducteurs standards, tous les dopants sont ionisés et activés à température ambiante. Dans le cas du diamant, si l'on peut considérer tous les dopants ionisés dans la zone de charge d'espace lors des mesures  $C(V)$ , une interrogation subsiste cependant quand à l'influence de l'énergie d'activation (bore  $\sim 0,37 \text{ eV}$  à RT). Une investigation du rôle de l'énergie d'activation sur les mesures  $C(V)$  pourrait permettre la



détermination de conditions appropriées pour la caractérisation C (V) des composants en diamant.

## II.2. Structures verticales

### II.2.1. Présentation des échantillons

Ces études ont été réalisées sur deux échantillons B90 et B92. Ces échantillons représentent les premiers essais d'élaboration de substrats diamant épais fortement dopés du laboratoire fournisseur LSPM. Ils sont constitués d'une couche épaisse de diamant monocristallin Ib (100) auto supportée de 220  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dopée au bore à la transition métallique sur laquelle a été déposée une couche de diamant non intentionnellement dopée (NID) de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'échantillon présente une forme octogonale de 3 x 3  $\text{mm}^2$  de surface. La couche p+ de l'échantillon B90 est dopée à  $3.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et celle de l'échantillon B92 à  $3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La figure V.8 présente la morphologie et le profil SIMS de la face non intentionnellement dopée NID. Les échantillons présentent de nombreux défauts de croissance et, de plus, le dopage résiduel au bore des couches supposées NID est de l'ordre de  $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ! Ce qui rend très improbable la réalisation de dispositifs de puissance exploitables à partir de ces échantillons.

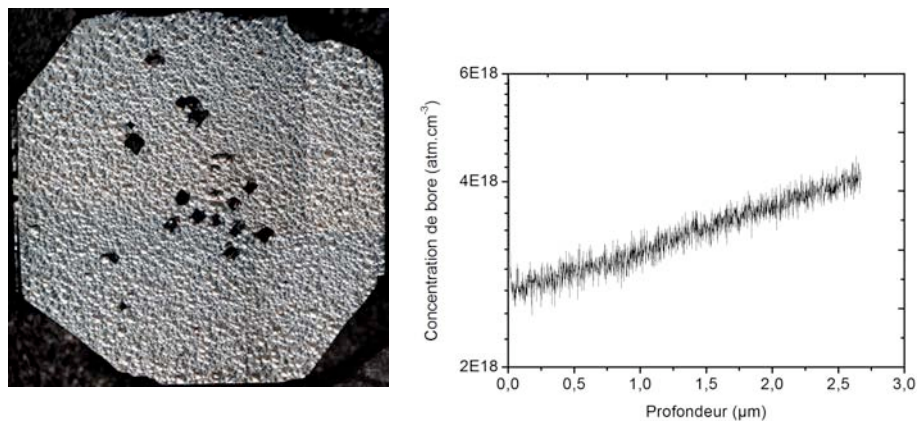


Figure V.8: Morphologie et profil SIMS du bore de l'échantillon B92

### II.2.2. Réalisation technologique

Le contact ohmique a été réalisé par dépôt pleine plaque de Ti/Pt/Au (50/50/500 nm) sur la face arrière (couche p<sup>+</sup>), puis recuit sous atmosphère contrôlée (Azote) à 500°C pendant 1h. Des contacts Schottky Ni/Au circulaires ont été ensuite déposés sur la face faiblement dopée (p<sup>-</sup>) par photolithographie (Technique de lift-off) après traitement de surface à l'oxygène O<sub>2</sub>. Vue la morphologie des échantillons, la taille des dispositifs a été limitée à 50  $\mu\text{m}$  de diamètre



afin d'éviter au maximum de fortes densités de dislocations sous le contact. Ainsi, 170 diodes ont été réalisées sur chaque échantillon. La figure V.9 présente le schéma en coupe et la photographie de la structure.

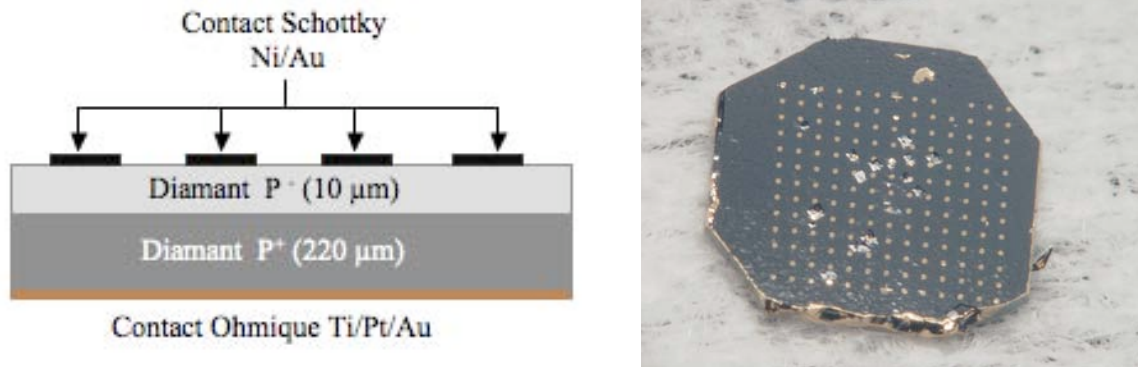


Figure V.9 : Schéma en coupe et la structure réalisée sur l'échantillon B92

### II.2.3. Caractérisations électriques

Les courbes  $I(V)$  obtenues ont été relativement homogènes sur l'ensemble des diodes réalisées et présentent un caractère pratiquement résistif du fait des niveaux de fuite inverse très élevés. Le facteur de redressement le plus élevé obtenu est seulement de  $10^4$  à  $\pm 5V$ . La figure V.10 présente la caractéristique  $I(V)$  type obtenue à température ambiante sur les deux échantillons.

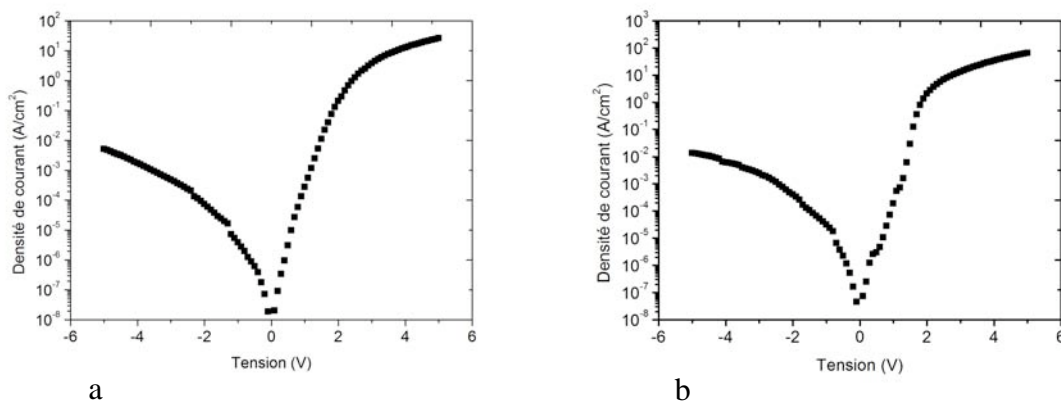


Figure V.10: Caractéristique  $I(V)$  d'une diode Schottky verticale Ni/diamant à température ambiante (a) B90, zone  $p^+$  dopée à  $3.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et (b) B92, zone  $p^+$  dopée à  $3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$

Les dispositifs présentent des résistances de fuite trop élevées pour effectuer correctement les caractérisations électriques nécessaires. Néanmoins, on peut noter des densités de courant maximales de  $25 \text{ A/cm}^2$  et de  $60 \text{ A/cm}^2$  à  $5V$  sur l'échantillon B90 et B92, respectivement. Cette différence des courants débités est certainement due à la différence de dopage des couches  $p^+$  comme montrée par la simulation.

### III. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté nos premiers essais de réalisation de composants de puissance à base de diamant. Nous avons vu d'abord que les applications de l'électronique de puissance exigent la réalisation des composants dans une géométrie verticale. Ce qui nécessite l'élaboration de films épais de diamant fortement dopés de très faible résistivité. Ce point constitue aujourd'hui un verrou scientifique majeur pour la communauté "matériaux".

De ce fait, la plupart des démonstrateurs en diamant actuels sont réalisés en géométrie pseudo-verticale. Dans ce type de géométrie, notre premier dispositif Schottky réalisé a montré des performances intéressantes en bon accord avec l'état de l'art actuel de la technologie du diamant. En effet, une densité de  $25 \text{ A/cm}^2$  et une tension inverse  $V_{BR}$  de 750 V ont été obtenues à température ambiante. Mais les dispositifs se sont avérés très limités avec une utilisation en température. Nous avons évoqué plusieurs hypothèses pour expliquer ce comportement. Cela devrait faire l'objet de nouvelles investigations sur le rôle de l'oxygène dans ces couches ou sur l'influence des conductions de surface.

Par ailleurs, les travaux sur les premiers substrats verticaux que nous avons reçus n'ont pas abouti à des résultats intéressants. En effet, en plus d'un dopage non optimal de la couche active, ces échantillons présentaient de très fortes densités de dislocations. Toutes les diodes réalisées sur ces couches ont, manifestement, présenté des résistances de fuite très élevées les rendant inexploitable.

## Bibliographie du chapitre V

- [Butler03] J.E. Butler, M.W. Geis, K.E. Krohn, J. Lawless Jr, S. Deneault, T.M. Lyszczarz, D. Flechtner, R. Wright, “Exceptionally high voltage Schottky diamond diodes and low boron doping” *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) S67.
- [Gali01] A Gali, J E Lowther, P De’ak “Defect states of substitutional oxygen in diamond” *J. Phys., Condens. Matter* 13 (2001) 11607–11613
- [Liou90] Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer “The effect of oxygen in diamond deposition by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition” *Journal of Materials Research* (1990), 5: 2305-2312
- [Kumaresan09] R. Kumaresan, H. Umezawa, N. Tatsumi, K. Ikeda, S. Shikata, “Device processing, fabrication and analysis of diamond pseudo-vertical Schottky barrier diodes with low leak current and high blocking voltage”, *Diamond and Related Materials*, 18(2009) pp. 299-302.
- [Shiryaev10] A Shiryaev, MWiedenbeck, T Hainschwang “Oxygen in bulk monocrystalline diamonds and its correlations with nitrogen” *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010) 045801
- [Umezawa07] Hitoshi Umezawa, Takeyasu Saito, Norio Tokuda, Masahiko Ogura, Sung-Gi Ri, Hiromichi Yoshikawa, Shin-ichi Shikata, “Leakage current analysis of diamond Schottky barrier diode” *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 073506.
- [Volpe09] VOLPE Pierre-Nicolas “Réalisation de composants unipolaires en diamant pour l’électronique de puissance” *Thèse Institut Néel de Grenoble*, 2009
- [Volpe10] Pierre-Nicolas Volpe, Pierre Muret, Julien Pernot “High breakdown voltage Schottky diodes synthesized on p-type CVD diamond layer” *Phys. Status Solidi A* 207, No. 9, 2088–2092 (2010)

## CONCLUSION GENERALE

Les travaux menés au cours de cette thèse se situent dans le cadre de l'exploitation des propriétés du diamant pour les applications d'électronique de puissance, un projet de recherche mené par un consortium de laboratoires de recherche et d'industriels. Le projet vise la mise en place d'une filière diamant pour la réalisation de composants actifs.

Les propriétés électroniques et électrothermiques exceptionnelles du diamant en font un matériau unique pour la réalisation de composants forte puissance, haute température et haute fréquence de fonctionnement. Sa maîtrise en tant que matériau électronique permettra l'avènement d'une nouvelle génération de dispositifs en électronique de puissance aux propriétés jamais atteintes à ce jour. Mais cela passe certainement, d'abord, par l'élaboration de films de diamant monocristallin intrinsèques ou dopés de qualité électronique permettant d'obtenir de façon reproductible les performances théoriques du diamant annoncées et, ensuite, par le développement des technologies de réalisation des composants. Ce dernier point a motivé les travaux présentés dans cette thèse.

En ce qui concerne les points marquants de cette thèse, nous avons développé un procédé de gravure RIE/ICP adapté à la gravure des films épais de diamant (supérieurs à 10  $\mu\text{m}$ ) à partir d'un plasma Argon/oxygène ( $\text{Ar}/\text{O}_2$ ). Le procédé permet d'attaquer le diamant avec une vitesse de gravure de 8,3  $\mu\text{m}/\text{h}$ . L'aluminium (Al) utilisé comme masque manifeste une assez bonne résistance au gaz de gravure avec une sélectivité de 28. Cependant, le procédé dégrade la rugosité du matériau et la pulvérisation du masque conduit à la formation de micro-colonnes dans les zones gravées. L'ajout de  $\text{SF}_6$  au gaz de gravure dans un rapport de 5% par rapport à l'oxygène permet d'améliorer l'état de surface et d'éliminer les colonnes.

Ces premiers travaux ont permis d'aborder l'étude des contacts métal/diamant. En particulier, la gravure nous a permis la réalisation des structures de test de type TLM et de type mésa destinées respectivement à la caractérisation électrique des contacts ohmique et Schottky. Nous avons rappelé, dans un premier temps, nos premiers résultats sur l'étude de contacts ohmiques sur le diamant de type p qui a permis le développement de contacts Ti/Pt/Au et Si/Al avec des faibles résistivités de l'ordre de  $10^{-5} \Omega.\text{cm}^2$  en bon accord avec les applications électroniques. Ensuite, nous avons présenté l'étude des contacts ohmiques sur le diamant de type n, deux technologies de contacts Ti/Pt/Au et Mg/Au ont été évaluées. L'analyse des résultats obtenus indique que les contacts réalisés ne possèdent pas un caractère

ohmique. Ces travaux suggèrent que seule l'obtention des couches de diamant de type n fortement dopée ouvrira une voie véritable à la formation de contact ohmique sur celui-ci.

Au niveau des contacts Schottky, l'enjeu a été le développement d'une technologie de contact manifestant, à la fois, un bon caractère redresseur, une bonne tenue mécanique et une haute stabilité thermique, au moins jusqu'à 300°C. Ainsi, plusieurs métallisations, précisément, le tungstène (W), l'aluminium (Al), le chrome (Cr) et le nickel (Ni), ont été évaluées selon ces exigences sur un même échantillon de diamant de type p. Ces travaux indiquent que le Nickel (Ni) est une métallisation de choix pour la réalisation de contact Schottky haute puissance haute température et robuste sur le diamant de type p.

Nous avons ensuite exploité ces travaux pour réaliser des dispositifs élémentaires de l'électronique de puissance de type diode Schottky. Une première série de diodes réalisées en configuration pseudo-verticale a montré une tenue en tension de 750 V et une densité de courant direct de 25 A/cm<sup>2</sup> en bon accord avec l'état de l'art. Mais, ces dispositifs ont montré une forte dégradation des performances en température. Nous avons évoqué plusieurs hypothèses pour expliquer ce comportement. Cela devrait faire l'objet de nouvelles investigations sur le rôle de l'oxygène dans ces couches ou sur l'influence des conductions de surface. Quand à la deuxième série de diodes réalisées en configuration verticale, elle n'a pas abouti à des résultats intéressants. En effet, ces substrats verticaux, issus de la première expérience de croissance de substrats épais chez nos partenaires, présentaient de très fortes densités de dislocations en plus d'un dopage non optimal de la couche active. Toutes les diodes réalisées sur ces couches ont, de ce fait, présenté des résistances de fuite très élevées les rendant inexploitable.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse ont permis de démontrer les potentialités du diamant pour la réalisation de composants d'électronique de puissance haute énergie, haute tension, haute température. Mais cela a également permis de mettre en évidence les verrous technologiques et les défis scientifiques qu'il reste à lever avant la mise en place d'une filière diamant industrielle. En effet, les limitations que nous avons pu relever montrent qu'il reste des progrès importants à faire sur le matériau et les différentes étapes technologiques.

Au niveau des développements technologiques, la mise en place d'un banc de caractérisation Hall en température au laboratoire s'avère nécessaire, d'une part, pour une modélisation des échantillons et une simulation rigoureuse des dispositifs et, d'autre part, pour une meilleure interprétation des résultats expérimentaux obtenus. Aussi, à long terme, la

caractérisation des dispositifs par spectroscopie capacitive DLTS sera bénéfique pour la détermination de la densité des niveaux profonds et leur influence sur les performances pratiques obtenues.

Au niveau matériau, les applications d'électronique de puissance requièrent:

- 1) un matériau de haute qualité cristalline (sans dislocations) sur une grande épaisseur pour tenir la tension et sur une grande surface pour les forts courants. Cela reviendra certainement à travailler d'avantage au niveau du substrat destiné à la croissance CVD.
- 2) un matériau de haute pureté qui permettra d'approcher les valeurs de mobilités théoriques des porteurs dans le diamant et de fonctionner à haute température. Cela reviendra à réduire considérablement le niveau d'impuretés résiduelles (dopants et contaminants azote, hydrogène, ...) dans les couches qui limiteraient la mobilité des porteurs et dégraderaient les performances à haute température.

La résolution de ces points stratégiques permettra, en outre, de développer des procédés technologiques de façon répétable sur le diamant.

Ensuite, suivra l'augmentation de la taille des échantillons. La taille actuelle des échantillons de diamant disponibles est de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  pour le type p et de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  pour le type n. Ce qui rend très difficile les process de réalisation technologique des dispositifs en salle blanche. L'élaboration de substrats de grande taille rendra possible, d'une part, la réalisation de composants forts courants et, d'autre part, le développement de procédés de production collective de composants qui permettra de réduire les coûts de fabrication.

Par ailleurs, même si aujourd'hui nous envisageons la réalisation de composants exclusivement unipolaires, le dopage n reste une étape clé pour la réalisation de terminaisons des composants de type JTE, par exemple. Aussi, l'obtention d'un dopant de type n du diamant efficace et accessible aux applications électroniques à température ambiante permettrait ensuite la réalisation des premiers composants bipolaires.



## Résumé de thèse

A mesure que les demandes dans le domaine de l'électronique de puissance tendent vers des conditions de plus en plus extrêmes (forte densité de puissance, haute fréquence, haute température,...), l'évolution des systèmes de traitement de l'énergie électrique se heurte aux limites physiques du silicium. Une nouvelle approche basée sur l'utilisation des matériaux semi-conducteurs grand gap permettra de lever ces limites. Parmi ces matériaux, le diamant possède les propriétés les plus intéressantes pour l'électronique de puissance: champ de rupture et conductivité thermique exceptionnels, grandes mobilités des porteurs électriques, possibilité de fonctionnement à haute température... Les récents progrès dans la synthèse du diamant par des méthodes de dépôt en phase vapeur (CVD) permettent d'obtenir des substrats de caractéristiques cristallographiques compatibles avec l'exploitation de ces propriétés en électronique de puissance.

Cependant, l'utilisation du diamant en tant que matériau électronique reste toutefois délicate à ce jour du fait de la grande difficulté de trouver des dopants convenables (en particulier les donneurs) dans le diamant. En outre, certaines propriétés du diamant telles que sa dureté extrême et son inertie chimique, faisant de lui un matériau unique, posent aussi des difficultés dans son utilisation technologique.

L'objectif de ces travaux de thèse a été dans un premier temps d'évaluer les bénéfices que pourrait apporter le diamant en électronique de puissance ainsi que l'état de l'art de sa synthèse par dépôt en phase vapeur. Ensuite, différentes étapes technologiques nécessaires à la fabrication de composants sur diamant ont été étudiées: Gravure RIE, dépôt de contacts électriques. Enfin, ces travaux ont été illustrés par la réalisation et la caractérisation de diodes Schottky, dispositifs élémentaires de l'électronique de puissance. Les résultats obtenus permettent d'établir un bilan des verrous scientifiques et technologiques qu'il reste à relever pour une exploitation industrielle de la filière diamant.

**Mots clés:** Electronique de puissance, nouveaux composants, semi-conducteurs grands gaps, diamant CVD.



## Abstract

As applications in the field of power electronics tend toward more extreme conditions (high power density, high frequency, high temperature ...), evolution of electric power treatment systems comes up against physical limits of silicon, the main semiconductor material used in electronic industry for over 50 years. A new approach based on the use of wide bandgap semiconductor materials will permit to overcome those limits. Among these materials, diamond is a very attractive material for power electronics switch devices due to its exceptional properties: high electric breakdown field, high carriers mobilities, exceptional thermal conductivity, high temperature operating possibility...

However, the use of diamond as an electronic material is still very problematic due to the difficulty in the synthesis of high electronic grade CVD diamond and to find suitable dopants (in particular donors) in diamond. Besides, some of the unique properties of diamond, such as its extreme hardness and chemical inertness that make it an attractive material also cause difficulties in its application. Nevertheless, recent progress in the field of chemical vapor deposition (CVD) synthesis of diamond allow the study of the technological steps (RIE etching, ohmic and Schottky contacts, passivation,...) necessary for future diamond power devices processing. This is the aim of this thesis.

In a first section, the uniqueness of diamond, the promise it bears as a potential material for specific electronic devices and the difficulties related to its application were reviewed. Then, the different technological steps required for power switching devices processing were studied: RIE etching, Ohmic and Schottky contacts. Finally, these works were illustrated by carrying out and electrical characterizations of Schottky Barrier Diodes. The achieved results allow us to make a summary of scientific and technological locks that remain for an industrial exploitation of diamond in power electronic switch devices field.

**Keywords:** Power electronics, Power switching devices, Wide bandgap semiconductors, CVD diamond.



## Publications Revues

- S. Koné, H. Schneider, K. Isoird, F. Thion, J. Achard, R. Issaoui, S. Msolli, J. Alexis “*An assessment of contact metallization for high power and high temperature diamond Schottky devices*” A paraître dans Diamond and Related Materials 2012
- S. Koné, H. Ding, F. Thion, H. Schneider, K. Isoird “*Diode Schottky sur diamant CVD – Simulation, Réalisation technologique et étude de protection périphérique*” A paraître dans European Journal of Electrical Engineering 2011.
- J. Achard, F. Silva, R. Issaoui, O. Brinza, A. Tallaire, H. Schneider, K. Isoird, H. Ding, S. Koné, M.A. Pinault, F. Jomard, A. Gicquel “*Thick boron doped diamond single crystals for high power electronics*” Diamond and Related Materials, Volume 20, Issue 2, February 2011, Pages 145-152.
- S. Koné, G. Civrac, H. Schneider, K. Isoird, R. Issaoui, J. Achard, “*CVD diamond Schottky barrier diode, carrying out and characterization*” Diamond & Related Materials 19 (2010) 792–795.
- G. Civrac, H. Ding, S. Koné, H. Schneider, K. Isoird, J. Achard, “*Mise en place d’une filière pour la réalisation de composants de puissance en diamant*” European Journal of Electrical Engineering 2009, vol. 12, No. 2, pages 237-253.